

Die Glykoside von
Glossostelma spathulatum
(*K. Schum.*) *Bullock*

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RODOLFO FEDELE MAULI

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0087

Die Glykoside von
Glossostelma spathulatum
(*K. Schum.*) *Bullock*

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RODOLFO FEDELE MAULI
aus Basel



BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1957

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 5. Februar 1957.

Prof. Dr. W. *Becker*
Dekan.

Herrn *Rolf Mauli* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 5. Februar 1957 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 5. Februar 1957 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„Teilsynthese von Strophanthidol- β -D-glucosid; Die Glykoside von *Periploca nigrescens Afzel*; Die Glykoside von *Glössostelma spathulatum* (*K. Schum.*) *Bullock*“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Organ.-Chem. Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Teilsynthese von Strophanthidol- β -D-glucosid

Für Vergleichszwecke wurde Strophanthidin- β -D-glucosid (I) und Strophanthidol- β -D-glucosid (III) benötigt. Die Teilsynthese des ersten (I) mit Hilfe einer modifizierten *Koenigs-Knorr*-Synthese³⁾ ist von *Uhle & Elderfield*⁴⁾ beschrieben worden. Ein späterer Versuch von *Reyle* u. Mitarb.⁵⁾ zur Nacharbeitung schlug fehl; in reiner Form wurde nur ein acetyliertes Anhydroderivat isoliert. Auffallenderweise gelang dagegen die Synthese von Convallatoxin aus Strophanthidin und L-Rhamnose unter genau gleichen Bedingungen relativ glatt.

Wir haben die Versuche kürzlich erneut aufgenommen. Es gelang dabei jetzt, das gewünschte Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) wieder kristallisiert zu erhalten. Das Resultat ist aus Tab. 1 ersichtlich.

Der Erfolg ist offenbar weniger vom verwendeten HBr-Acceptor abhängig als von kleinen noch nicht sicher kontrollierbaren Zufälligkeiten; vor allem aber von der Art der Aufarbeitung. Am besten bewährte sich die folgende Methodik, die sich eng an die Versuche von *Reyle* u. Mitarb.⁵⁾⁶⁾⁷⁾ anlehnt. Das Rohprodukt, das ausser II und anderen Steroidderivaten noch reichlich steroidfreie acetylierte Zucker-Derivate (inkl. Acetobrom-Zucker) enthält, wird zunächst mit KHCO_3 in wässrigem Methanol verseift und anschliessend durch Verteilung zwischen Wasser und Chloroform sowie Chloroform-Alkohol-Gemischen getrennt. Die steroidfreien Zucker bleiben dabei im wesentlichen im Wasser, unverändertes Strophanthidin findet sich im Chf-Extr.; Anhydrostrophanthidin- β -D-glucosid wird im Chf-Alk-(4:1)-Extr. angereichert, während das gesuchte Strophanthidin- β -D-glucosid (I) vorwiegend im Chf-Alk-(2:1)-Extr. enthalten ist. Dieser Teil wird erneut acetyliert, worauf sich II nach Chromatographie an Al_2O_3 meist in Kristallen isolieren lässt. Das so erhaltene Material war nach Smp., Mischprobe, Drehung, Analyse und Papierchromatogramm (vgl. Nr. 5

³⁾ *W. Koenigs & E. Knorr*, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. München, **30**, 108 (1900); Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 957 (1901).

⁴⁾ *F. C. Uhle & R. C. Elderfield*, J. org. Chemistry **8**, 162 (1943).

⁵⁾ *K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein*, Helv. **33**, 1541 (1950).

⁶⁾ *K. Reyle & T. Reichstein*, Helv. **35**, 195 (1952).

⁷⁾ *K. Reyle & T. Reichstein*, Helv. **35**, 98 (1952).

und 7 in Fig. 3) mit einem Originalpräparat⁸⁾ von *Uhle & Elderfield*⁴⁾ identisch. Verseifung mit KHCO_3 in wässrigem Methanol gab das freie Glykosid I, das sofort spontan kristallisierte und sich ebenfalls mit einem Originalpräparat von *Uhle & Elderfield*⁸⁾ als identisch erwies (Papierchromatogramm vgl. Nr. 2, 3 und 4 in Fig. 2).

Tabelle 1.

Ausbeute an krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) in 5 Versuchen⁹⁾¹⁰⁾

Ver- such Nr.	HBr- Acceptor	Lösungs- mittel	Temp.	R = Reaktions- bedingungen A = Aufarbeitung	Ausbeute an papier- chromatogr. einheitlichem krist. Pro- dukt II	Krist. Nebenprodukte
1	Ag_2CO_3	Di- CCl_4 - Be	siedend	R: nach <i>Reyle</i> u. Mitarb. ⁶⁾ A: wie hier beschrieben	11,7%	B
2	Ag_2CO_3 + MgSO_4	Di	22°	R: nach <i>Uhle</i> und <i>Elderfield</i> ⁴⁾ A: wie Nr. 1	6,0%	C
3	$\text{Hg}(\text{CN})_2$ ¹¹⁾	Di- CCl_4	siedend	R: wie Nr. 1 A: wie Nr. 1	17,2%	Gemi- sche II + B II + C
4	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	Di- CCl_4	siedend	R: wie Nr. 1 A: Rohprodukt direkt chro- matographiert	0%	A 4,5%
5	Ag_2CO_3	Di- CCl_4 - Be	siedend	R: wie Nr. 1 A: wie Nr. 1 ¹²⁾	34,6%	A

Im Versuch 4 wurde das Rohprodukt nicht verseift, sondern direkt an Al_2O_3 chromatographiert. Es gelang nicht, II zu erhalten; vielmehr wurden etwas Kristalle isoliert, die wir O-Acetyl-glucosid A

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. F. C. Uhle, Harvard University, Medical School, Dept. of Pharmacology, Boston, USA, auch hier bestens für die freundliche Überlassung dieses Präparates.

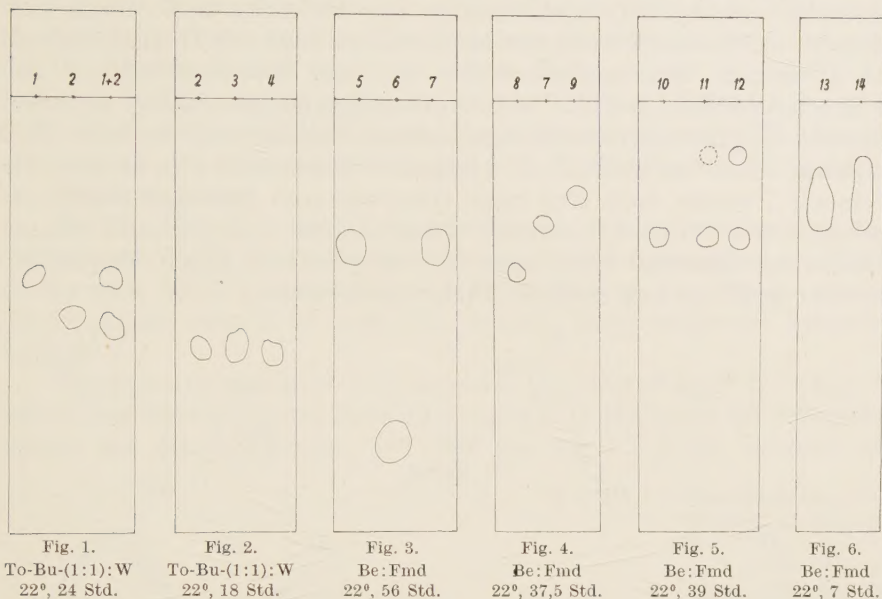
⁹⁾ Daneben wurden noch Kristallgemische erhalten, die teilweise viel II enthielten, so dass die in Wirklichkeit gebildete Menge etwas grösser war.

¹⁰⁾ Abkürzungen vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

¹¹⁾ G. Zemplén & Z. S. Nagy, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 368 (1930); G. Zemplén & A. Gerecs, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2720 (1930); Pl. A. Plattner & A. Uffer, Helv. **28**, 1049 (1945); B. Helferich & K. F. Wedemeyer, Liebigs Ann. Chem. **563**, 139 (1949); B. Helferich, A. Doppstadt & A. Gottschlich, Naturwiss. **40**, 441 (1953); vgl. auch R. Kuhn & W. Kirschenlohr, Chem. Ber. **86**, 1331 (1953).

¹²⁾ Im Versuch 5 wurde auf die Ausschüttelung mit Chf-Alk-(4:1) verzichtet.

Beispiele für die Kontrolle im Papierchromatogramm.

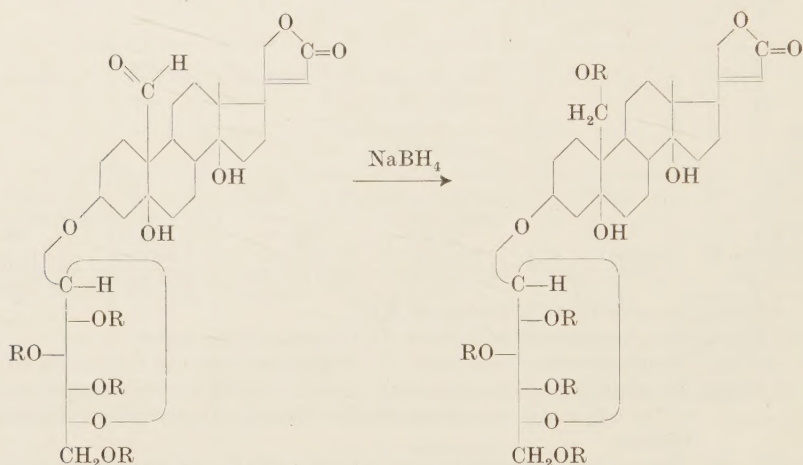


- 1 = 0,05 mg Strophanthidol- β -D-glucosid (III)
 2 = 0,05 mg Strophanthidin- β -D-glucosid (I), Präparat dieser Arbeit
 3 = 0,05 mg Strophanthidin- β -D-glucosid (I), Originalpräparat von Uhle & Elderfield⁴⁾⁸⁾
 4 = 0,05 mg Strophanthidin- β -D-glucosid (I), durch Verseifung eines Originalpräparats v. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) von Uhle & Elderfield⁴⁾⁸⁾ bereitet.
 5 = 0,1 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II). Originalpräparat von Uhle & Elderfield⁴⁾⁸⁾
 6 = 0,1 mg Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV)
 7 = 0,1 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II), Präparat dieser Arbeit
 8 = 0,05 mg O-Acetyl-glucosid B (Präp. R. Ma. 8)
 9 = 0,05 mg O-Acetyl-glucosid C (Präp. R. Ma. 10)
 10 = 0,02 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II), frisch bereitete Lsg. in Me
 11 = 0,02 mg II, dieselbe Lösung wie 10 nach 3 Tagen bei 20°
 12 = 0,02 mg II, dieselbe Lösung wie 10 nach 7 Tagen bei 20°
 13 = 0,01 mg O-Acetyl-glucosid A (Präp. R. Ma. 9 aus Versuch 5)
 14 = 0,01 mg „Anhydro-strophanthidin- β -D-glucosid-tetraacetat“ von Reyle u. Mitarb.⁵⁾.

nennen. Sie sind möglicherweise nicht ganz rein gewesen. Die Hauptkomponente dürfte mit dem „Anhydro-strophanthidin- β -D-glucosid-tetraacetat“ von Reyle u. Mitarb.⁵⁾ identisch sein, obgleich die Drehungen sich um etwa 30° unterschieden¹³⁾. Ein Präparat mit gleichen Eigenschaften wie obiges O-Acetyl-glucosid A (vgl. Papierchromato-

¹³⁾ Die Ursache dieser Diskrepanz konnte noch nicht abgeklärt werden. Von dem alten Originalpräparat war noch eine nicht ganz reine Probe vorhanden. Sie zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +13,5^\circ \pm 2^\circ$ (in Chf), die gerade etwas zwischen den für beide Präparate angegebenen Werten lag.

gramm Fig. 6)¹⁴) wurde auch im Versuch 5 erhalten sowie aus den vereinigten Chf-Alk-(4:1)-Extrakten der Versuche 1–3. Beim Versuche 1 wurde ein Nebenprodukt gewonnen, das wir O-Acetyl-glucosid B nennen, das möglicherweise pro Mol Strophanthidin 2 Mol D-Glucose enthält. Sein UV.-Absorptionsspektrum ist in Fig. 7 wiedergegeben. Mit Tetranitromethan gab es keine Gelbfärbung. Derselbe Stoff entstand auch bei Versuch 3, wurde dort aber nicht rein isoliert. Im Versuch 2 wurde noch eine Spur eines weiteren Nebenproduktes erhalten, das wir O-Acetyl-glucosid C nennen. Für Analyse und Drehung reichte das Material nicht aus. Es war ebenfalls gegen Tetranitromethan gesättigt und enthält Zucker (D-Glucose).



- | | |
|---|---|
| I (R = H) Strophanthidin- β -D-glucosid
F. 234—236° [+21 W] ⁴)
F. 234—238° [+20,6 W] [+16,9 Me] ¹⁵) | III (R = H) Strophanthidol- β -D-glucosid
F. 187—190° oder 206—210°
[+5,8 Me], [+4,6 W] ¹⁵) |
| II (R = Ac) Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid F. 165°/240—260°
[+24 Chf] ⁴)
F. 168—180°/237—246° [+11,8 Chf] ¹⁵) | IV (R = Ac) F. 127—130° [+9,9 Chf] ¹⁵) |

Zur Gewinnung des gesuchten Strophanthidol- β -D-glucosids (III) haben wir Strophanthidin- β -D-glucosid in 80-proz. Methanol mit NaBH₄ reduziert¹⁶). Der gesuchte Stoff III wurde in guter Ausbeute kristallisiert erhalten. Herr Dr. K. K. Chen hatte die Freundlichkeit die Toxizität an der Katze zu prüfen¹⁷). Er fand als geometrisches

¹⁴) O-Acetyl-glucosid A sowie das „Anhydro-strophanthidin- β -D-glucosid-tetraacetat“ von Reyle und Mitarb.⁵) ließen sich auf dem Papier mit Kedde-Reagens und Raymond-Reagens nur sehr schlecht sichtbar machen. Gut gelang der Nachweis mit 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl (vgl. Exp. Teil).

¹⁵) Exp. Teil dieser Arbeit.

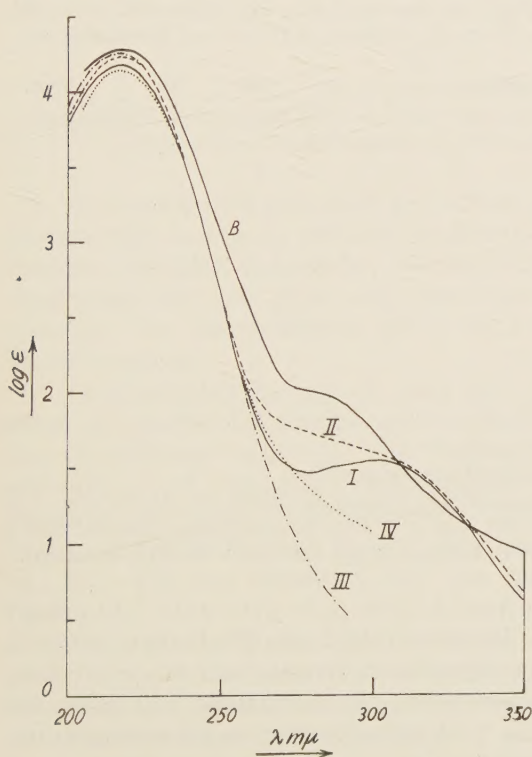
¹⁶) Methodik vgl. A. Hunger & T. Reichstein, Chem. Ber. **85**, 635 (1952).

¹⁷) Wir danken Herrn Dr. K. K. Chen, Indianapolis, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate.

Mittel der letalen Dosis an 10 Tieren $0,0949 \pm 0,0054$ mg/kg. Erwartungsgemäss handelt es sich um ein sehr stark wirksames Glykosid. Es besitzt praktisch dieselbe Toxizität wie Strophanthidin- β -D-glucosid (I), für das früher unter denselben Bedingungen ein Wert von $0,0913 \pm 0,0025$ mg/kg gefunden wurde⁴). Strophanthidol- β -D-glucosid wurde weiter durch sein krist. Penta-O-acetyl-Derivat IV charakterisiert, das erwartungsgemäss gegen CrO_3 in Eisessig bei 20° mehrere Std. beständig war.

In den Fig. 1–6 sind Beispiele für das Verhalten der hier beschriebenen Stoffe im Papierchromatogramm wiedergegeben. In Fig. 7 finden sich die UV.-Absorptionsspektren und in den Fig. 8–10 die IR.-Spektren von I, II und III. Hierzu kann folgendes bemerkt werden:

Strophanthidin- β -D-glucosid (I) zeigte im UV. (Fig. 7) neben dem Maximum des Butenolidringes (217 $m\mu$) noch die schwache Bande der Aldehydgruppe (300–305 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,50$). Letztere ist



- Kurve I = Strophanthidin- β -D-glucosid (I), Maxima bei 217 $m\mu$; $\log \epsilon = 4,19$ u. 300–305 $m\mu$; $\log \epsilon = 1,50$; ber. auf $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$ (566,63).
- Kurve II = Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II), Maximum bei 217 $m\mu$; $\log \epsilon = 4,24$, Schulter von 280–310 $m\mu$; $\log \epsilon = 1,7$ –1,5; ber. auf $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$ (734,41).
- Kurve III = Strophanthidol- β -D-glucosid (III), Maximum bei 217 $m\mu$; $\log \epsilon = 4,26$, ber. auf $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$ (568,64).
- Kurve IV = Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV), Maximum bei 217 $m\mu$; $\log \epsilon = 4,15$, ber. auf $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_{16}$ (778,82).
- Kurve B = O-Acetyl-glucosid B, Maximum bei 218 $m\mu$; $\log \epsilon = 4,27$, Schulter bei 275–290 $m\mu$; $\log \epsilon = 2,0$, ber. auf $\text{C}_{49}\text{H}_{66}\text{O}_{23}$ (1023,02).

Fig. 7.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁸).

¹⁸) Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Unicam-SP-500-Spektrophotometer.

auch im IR.-Spektrum (Fig. 8) bei $5,84\ \mu$ erkennbar neben der CO-Streckschwingung des Butenolidringes (bei $5,75\ \mu$). Die zahlreichen HO-Gruppen machen sich durch komplexe Banden im Bereich von $2,87\text{--}3,07\ \mu$ bemerkbar.

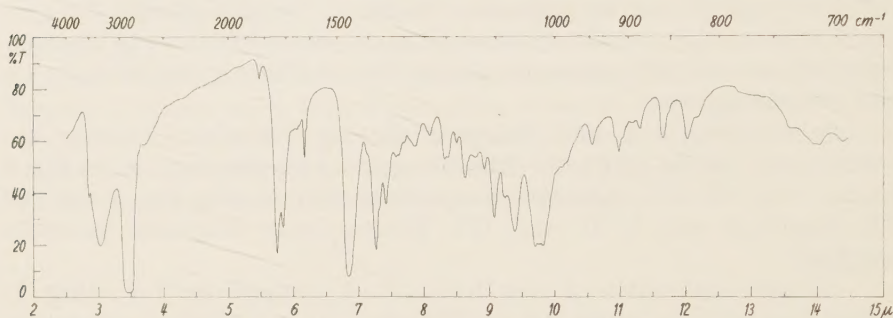


Fig. 8.

IR.-Absorptionsspektrum¹⁹⁾.

Strophanthidin- β -D-glucosid (I), in Nujol. Maxima bei $2,85\ \mu$ und $2,92\text{--}3,02\ \mu$ (O—H), $5,75\ \mu$ (C=O, Butenolidring), $5,84\ \mu$ (C=O, C₁₉-Aldehyd), $6,17\ \mu$ (C=C, Butenolidring).

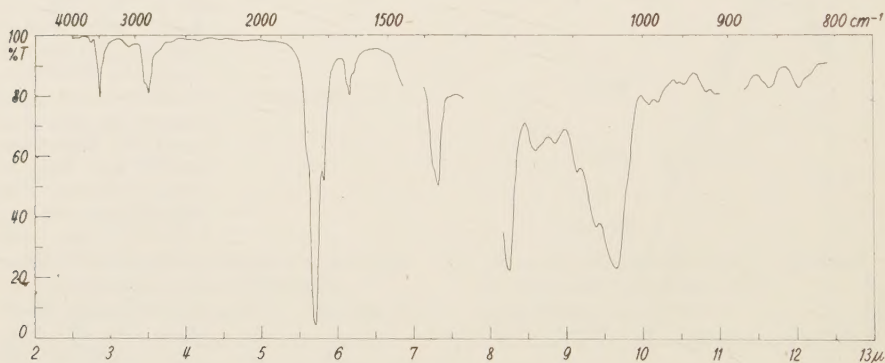


Fig. 9.

IR.-Absorptionsspektrum¹⁹⁾

Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II), Lösung in CH₂Cl₂, $d = 0,504\text{ mm}$, $c = 0,042$ molar. Maxima bei $2,86\ \mu$ (O—H), $5,71\ \mu$ (C=O, Butenolidring + Acetyl), $5,82\ \mu$ (C=O, C₁₉-Aldehyd), $6,16\ \mu$ (C=C, Butenolidring), $8,26\ \mu$ (C—O—CO—, Acetat).

Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) zeigt im UV.- und IR.-Spektrum die erwarteten Maxima. Die beiden tertiären HO-Gruppen sind durch eine einzige scharfe Bande (bei $2,86\ \mu$) charakterisiert. Die Acetylgruppen verursachen das zusätzliche Maximum bei $8,27\ \mu$. Bemerkenswert ist das Verhalten im Papierchromatogramm. Eine frisch bereitete methanolische Lösung gab nur einen Fleck. Nach längerem Stehen entsteht ein zweiter, viel langsam wandernder Fleck

¹⁹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Perkin-Elmer-Double-Beam IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik.

(Nr. 10–12, Fig. 5). Dieselbe Erscheinung wurde auch beim freien Glykosid I sowie bei Strophanthidin und anderen Strophanthidinykosiden beobachtet. Wahrscheinlich handelt es sich um eine allmähliche Oxydation der Aldehydgruppe. Eine ähnliche aber erheblich raschere Oxydation wurde früher²⁰⁾ beim Corotoxigenin und seinen Glykosiden beobachtet, sowie bei anderen steroiden Aldehyden, die am C-5 keine HO-Gruppe tragen.

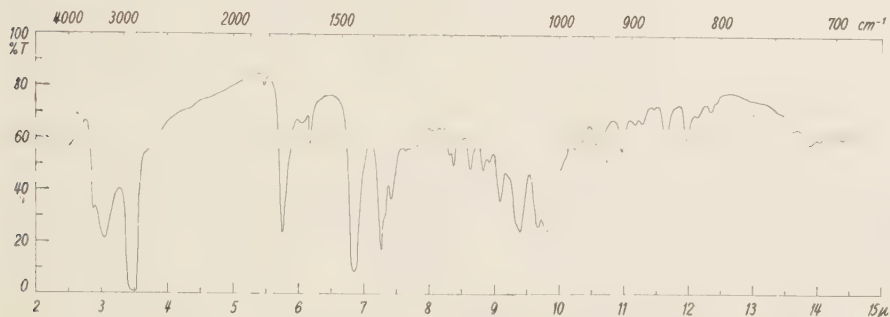


Fig. 10.

IR.-Absorptionsspektrum¹⁹⁾

Strophanthidol-β-D-glucosid (III), in Nujol. Maxima bei 2,88 μ und 3,00–3,07 μ (O-H), 5,75 μ (C=O, Butenolidring), 6,18 μ (C=C, Butenolidring).

Strophanthidol-β-D-glucosid (III). Im Papierchromatogramm (Nr. 1, Fig. 1) gab der Stoff nur einen Fleck, der erwartungsgemäss merklich langsamer wandert als derjenige von I. Im UV.-Spektrum war nur noch ein Maximum (bei 217 m μ , log ϵ = 4,26) sichtbar. Im IR.-Spektrum (Fig. 10) ist auch die Bande bei 5,84 μ verschwunden.

O-Acetyl-glucosid B. Das UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 7) zeigt ein starkes Maximum des Butenolidrings bei 218 m μ . Die Höhe der Extinktion wäre für ein Hepta-O-acetyl-strophanthidin-di-D-glucosid (C₄₉H₆₆O₂₃ = 1023,02) etwas zu hoch, da sich für dieses Molekulargewicht ein log ϵ = 4,27 berechnet. Hingegen passt die Analyse am besten auf diese Formel. Im UV. ist ausserdem noch eine Schulter bei ca. 275–290 m μ sichtbar, die von der Aldehydgruppe herrühren dürfte.

Die β-glykosidische Verknüpfung bei den Stoffen I–IV folgt aus dem Vergleich der molekularen Drehungen nach Klyne²¹⁾, vgl. Tab. 2. Sie steht in Übereinstimmung mit dem sterisch bevorzugten Verlauf der Koenigs-Knorr-Synthese²²⁾.

²⁰⁾ A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **35**, 1073 (1952); O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 370 (1953); A. Katz, *Pharmac. Acta Helv.* **29**, 77 (1954).

²¹⁾ W. Klyne, *Biochem. J.* **47**, xli (1950).

²²⁾ Vergleiche die Literaturangaben bei Reyle & Reichstein^{7)6)5).}

Tabelle 2.

Vergleich der molekularen Drehungswerte ($[M]_D$ -Werte).

Substanz	$[M]_D$
Strophanthidin- β -D-glucosid (I)	+ 116° $\pm$ 12° (W)
Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II)	+ 88° $\pm$ 15° (Chf)
Strophanthidin	+ 167° $\pm$ 8° (Me)
Drehungsbeitrag $\Delta[M]_D$ des Zuckeranteils in I	– 51° $\pm$ 20°
Drehungsbeitrag $\Delta[M]_D$ des acetylierten Zuckeranteils in II	– 79° $\pm$ 23°
Strophanthidol- β -D-glucosid (III)	+ 33° $\pm$ 9° (Me)
Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV)	+ 77° $\pm$ 12° (Chf)
Strophanthidol ²³⁾	+ 160° $\pm$ 8° (Me)
Drehungsbeitrag $\Delta[M]_D$ des Zuckeranteils in III	– 127° $\pm$ 17°
Drehungsbeitrag $\Delta[M]_D$ des acetylierten Zuckeranteils in IV	– 83° $\pm$ 20°
α -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$; $[\alpha]_D^{20} = +158,9^0 \pm 2^0$ ²⁴⁾	+ 270° $\pm$?° (W)
β -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$; $[\alpha]_D^{20} = -34,2^0 \pm ?^0$ ²⁴⁾	– 58° $\pm$?° (W)
2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$; $[\alpha]_D^{20} = +134,4^0 \pm ?^0$ ²⁵⁾	+ 485° $\pm$?° (Chf)
2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$; $[\alpha]_D^{20} = -18,7^0 \pm ?^0$ ²⁵⁾	– 67,5° $\pm$?° (Chf)

Verhalten gegen Enzyme. Aus digitaloiden Glykosiden mit endständigen D-Glucose-Resten lassen sich letztere meistens mit geeigneten Glucosidasen abspalten²⁶⁾. Dies gelingt auch wenn D-Glucose direkt mit dem Genin verknüpft ist²⁷⁾. Wir haben die in Tab. 3 genannten 9 verschiedenen rohen Enzympräparate auf Strophanthidin- β -D-glucosid einwirken lassen (5 Tage bei 30,5–32,5° und pH = 5–6). Die Wirkung wurde durch präparative Trennung geprüft. Dabei wurde das Enzym mit Alkohol ausgefällt. Aus dem von Alkohol befreiten Filtrat wurde das gebildete Strophanthidin durch Ausschütteln mit reinem Chf gewonnen und durch Kristallisation aus Me-Ae gereinigt. Das unveränderte Glucosid I wurde hierauf mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Dieser Extrakt wurde gewogen und im Papierchromatogramm geprüft.

Aus der Tab. geht hervor, dass die Präparate aus *Aspergillus oryzae* (Nr. 2–4) unter den genannten Bedingungen eine praktisch vollständige Spaltung herbeiführen. Dies ist bemerkenswert, weil sie

²³⁾ Korrekterweise müsste hier der $[M]_D$ -Wert von 19-Mono-O-acetyl-strophanthidol, der nicht bekannt ist, eingesetzt werden. Der Unterschied dürfte aber nur gering sein.

²⁴⁾ C. N. Rüber, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 1797 (1924).

²⁵⁾ Th. L. Harris, E. L. Hirst & Ch. E. Wood, J. chem. Soc. **1932**, 2108.

²⁶⁾ Literatur vgl. bei A. Stoll & J. Renz, Enzymologia **7**, 362 (1939); Ch. Tamm, Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe **13**, 137 (1956).

²⁷⁾ H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 46 (1951); R. Tschesche, K. Sellhorn & K. H. Brathge, Chem. Ber. **84**, 576 (1951).

Tabelle 3.

Verhalten von Strophanthidin- β -D-glucosid (I) gegenüber einigen Glucosidasen. Für jeden Versuch wurden 60 mg Glucosid I eingesetzt.

Versuch Nr.	Enzympräparat	Ausbeute an krist. Strophanthidin		Chf-Alk-(2:1)-Extrakt	
		in mg	in % der Theorie	Menge in mg	Nachweis von I im Papier- chromatogramm
1	Ohne Enzym	0	0	61	+
2	<i>Taka</i> -Amylase ²⁸⁾ . .	40	96	4	—
3	<i>Taka</i> -Amylase ³⁰⁾ . .	37	89	11	$\pm$ (schwach)
4	Luizym ³¹⁾	37	89	8	—
5	Schneckenferment ³²⁾ .	39	94	7	—
6	Aus Samen von <i>Adenium multiflorum</i> ³³⁾	23	55	33	+
7	Strophanthobiase ³⁴⁾ . .	17	41	38	+
8	Emulsin ³⁵⁾	2	5	57	+
9	Maltase ³⁶⁾	0	0	61	+

in erster Linie als α -Glucosidasen angesehen werden³⁷⁾. Umgekehrt bewirkte Emulsin, der Prototyp einer β -Glucosidase, höchstens spurenweise Spaltung. Möglicherweise wird diese auffallende Verschiedenheit der Spezifität durch den Steroid-Anteil verursacht. Eine fast völlige Spaltung bewirkte Schneckenferment, das für seinen Reichtum an α - und β -Glucosidasen bekannt ist. Maltase bewirkte wie erwartet gar keine Spaltung. Strophanthobiase und das Fermentgemisch aus den

²⁸⁾ Zwei Jahre altes Präparat, das wir der *Schweizerischen Ferment AG.*, Basel, verdanken.

²⁹⁾ *Taka*-Amylase ist ein Präparat aus *Aspergillus oryzae*, das aus diesem Pilz vor Erreichen des Mycelstadiums gewonnen wird. Es dürfte weitgehend mit dem Handelspräparat „Takadiastase“ übereinstimmen, das aber eine Markenbezeichnung darstellt.

³⁰⁾ Ganz frisches Präparat, für das wir ebenfalls der *Schweizerischen Ferment AG.*, Basel, danken.

³¹⁾ Präparat der *Luitpold-Werke*, München, für das wir dieser Firma bestens danken. Es wird ebenfalls aus *Aspergillus oryzae* gewonnen, wobei die Pilze aber bis zur Sporenbildung gezüchtet werden. Vgl. auch *R. Tschesche, K. Sellhorn & K. H. Brathge*, Chem. Ber. **84**, 576 (1951).

³²⁾ Trockenpräparat aus dem Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke *Helix pomatia*, vgl. *M. Frèrejacque*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **225**, 695 (1947); *H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **34**, 46 (1951).

³³⁾ *A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **33**, 1993 (1950).

³⁴⁾ Aus den Samen von *Strophanthus kombé*, vgl. *J. Schmutz & T. Reichstein*, Pharmac. Acta Helv. **22**, 359 (1947).

³⁵⁾ Präparat der *Fluka AG.*, Buchs, St. Gallen.

³⁶⁾ Bereitet nach *H. Tauber*, The Chemistry and Technology of Enzymes, p. 56 (New York, 1949), aus Bodenhefe der Brauerei *Warteck AG.*, Basel, für deren Überlassung auch hier bestens gedankt sei.

³⁷⁾ Die hier genannten rohen Fermentpräparate sind offenbar Gemische, die neben den α -Glucosidasen auch sehr aktive β -Glucosidasen enthalten müssen.

Samen von *Adenium multiflorum* (das besonders zur Spaltung von Glucosiden des Gitoxygenins und Uzarigenins vorteilhaft ist, die sich mit anderen Glucosidasen bisher nicht spalten liessen³⁸⁾) nehmen eine Mittelstellung ein.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler-Block* bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis $200^{\circ} \pm 2^{\circ}$, darüber etwa $\pm 3^{\circ}$. Die Substanzproben zur Drehung wurden 2 Std. bei 0,05 Torr. und 70–80° getrocknet. Die Substanzproben zur Analyse wurden bei angegebener Zeit und Temp. bei 0,01 Torr. über P_2O_5 getrocknet mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Adsorptionschromatographie an Al_2O_3 ³⁹⁾, an alkalifreiem Al_2O_3 (reaktiviert bei 180–185°)⁴⁰⁾, der Papierchromatographie⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾, der Tüpfelproben mit *Raymond*- oder *Kedde*-Reagens⁴⁴⁾⁴⁵⁾, der Prüfung auf Zucker⁴⁶⁾, der Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 ⁴⁷⁾ und der Farbreaktion mit Tetranitromethan⁷⁾⁴⁸⁾ nach früheren Angaben. Die Verhältniszahlen bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Volumteile. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Ae = Äther, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Di = Dioxan, Fmd = Formamid (entsäuert)⁴¹⁾, Me = Methanol, To = Toluol, W = Wasser.

Nachweis digitaloider Lactone mit 2, 4, 2', 4'-Tetranitrodiphenyl⁴⁹⁾ und KOH. Die getrockneten Papiere wurden durch eine bei 20° gesättigte Lösung von 2, 4, 2', 4'-Tetranitrodiphenyl in Be (ca. 5-proz.) gezogen (für Belöslliche Stoffe besser spritzen), an der Luft (ca. 10 Min.) getrocknet und dann mit 10-proz. Lösung von KOH in 50-proz. Me gespritzt. Es entstehen blaue Flecke. Der Nachweis ist teilweise empfindlicher und zuverlässiger als mit *Kedde*-Reagens. Die Verwendung dieses Reagens ist zuerst von Herrn Dr. H. Lichti empfohlen worden; wir danken ihm für seine Angaben.

Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II).

Versuch 1. 1,095 g Strophanthidin wurden in wenig Aceton gelöst mit ca. 20 cm³ abs. Toluol versetzt und durch Eindampfen im Vakuum bei 50° getrocknet. Der Rückstand wurde nach *Reyle & Reichstein*⁶⁾ 7) mit 2 g krist. Acetobromglucose und 1 g Ag_2CO_3 (Smp. 85–87°⁵⁰⁾) umgesetzt (vgl. auch Versuch 5), wobei auf weitmöglichsten Feuchtigkeit-Ausschluss geachtet wurde. Erhalten wurden 3,2 g Rohprodukt.

³⁸⁾ Z. B. *Digitalinum verum*, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **33**, 76, 1993 (1950); W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **35**, 434 (1952), sowie Cheirosid A, J. A. Moore, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **37**, 755 (1954). Bereitung des Fermentpräparates nach A. Hunger & T. Reichstein³³⁾.

³⁹⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Farad. Soc. No. 7, 305 (1949).

⁴⁰⁾ J. v. Ewv, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. **27**, 1292, Fussnote 2 (1944).

⁴¹⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

⁴²⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

⁴³⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **37**, 680 (1954).

⁴⁴⁾ W. D. Raymond, Analyst **63**, 478 (1938); **64**, 113 (1939).

⁴⁵⁾ I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. **52**, 643 (1952).

⁴⁶⁾ P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. **34**, 1740 (1951).

⁴⁷⁾ J. v. Ewv & T. Reichstein, Helv. **31**, 883 (1948).

⁴⁸⁾ H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 1721 (1955).

⁴⁹⁾ F. Ullmann & J. Bielecki, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 2174 (1901). Sima M. Losanitsch, *ibid.* **4**, 404 (1871).

⁵⁰⁾ L. Gattermann & W. Wieland, Praxis des organ. Chemikers, p. 358 (Verlag de Gruyter, 33. Aufl., Berlin 1948).

Versuch 2. 0,942 g Strophanthidin (wie oben getrocknet), 0,9 g Ag_2CO_3 (über P_2O_5 getrocknet) und 3,0 g frisch geglähtes MgSO_4 wurden mit 30 cm³ abs. Dioxan 1¼ Std. gerührt. Dann wurden unter Rühren bei 22° innerhalb ¾ Std. 2 g Acetobrom-D-glucose in 20 cm³ abs. Dioxan zugetropft und anschliessend noch weitere 19 Std. bei 22° gerührt. Filtration und Eindampfen gab das Rohprodukt (nicht gewogen).

Versuch 3. 1,32 g Strophanthidin wie oben getrocknet und wie in Versuch 1 weiterbehandelt, nur dass an Stelle von Ag_2CO_3 0,75 g $\text{Hg}(\text{CN})_2^{11)}$ verwendet wurde und reiner CCl_4 statt eines Gemisches mit Be. Erhalten wurden 3,46 g Rohprodukt.

Aufarbeitung der Versuche 1—3. 3,0 g Rohprodukt aus Versuch 1 wurden in 150 cm³ Me gelöst, mit der Lösung von 3 g KHCO_3 in 100 cm³ Wasser versetzt und 6 Tage bei 22° stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30—40° auf 40 cm³ eingengt und je dreimal mit je 100 cm³ Ae, Chf, Chf-Alk-(4:1) und viermal mit je 100 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit 15 cm³ Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben nach Eindampfen die in Tab. 4 genannten Ausbeuten. Ganz gleich wurden Versuch 2 und 3 behandelt. Bei Versuch 1 und 3 wurden noch je 2 zusätzliche Extraktionen mit je 100 cm³ Chf-Alk-(2:1) eingeschlossen.

Tabelle 4.

Ausbeuten an Rohextrakten bei Versuchen 1—3.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Ae-Extrakt.	164 mg = 8,0%	139 mg = 7,8%	144 mg = 5,9%
Chf-Extrakt	174 mg = 8,4%	325 mg = 18,2%	416 mg = 17,0%
Chf-Alk-(4:1)-Extrakt . . .	141 mg = 6,9%	80 mg = 4,5%	83 mg = 3,4%
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt . . .	594 mg } = 31,0%	340 mg } = 19,1%	744 mg } = 34,6%
zusätzl. Chf-Alk-(2:1)-Extr.	46 mg }	— }	100 mg }

Die Ae- und Chf-Extrakte wurden nicht untersucht (letzterer enthielt nach Papierchromatographie noch reichlich Strophanthidin).

Untersuchung des Chf-Alk-(4:1)-Extrakts. Die Chf-Alk-(4:1)-Extrakte der Versuche 1—3 wurden vereinigt (304 mg); dazu wurden noch 46 mg aus zusätzl. Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Versuch 1 und 100 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Versuch 3 gegeben (durch ein Versehen) und das Ganze (434 mg nach Trocknung) mit 5 cm³ Acetanhydrid und 6 cm³ abs. Pyridin 16 Std. bei 33° acetyliert. Das erhaltene Rohprodukt (500 mg) wurde an 15 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fr. 2—4 (78 mg, eluiert mit Be-Chf-(9:1) und -(3:1)) gaben aus Me 18 mg krist. O-Acetyl-glucosid A, Smp. 270—279° (Zers.).

Die Fr. 5—8 (76 mg, eluiert mit Be-Chf-(3:1)) gaben aus Me-Ae 35 mg O-Acetyl-glucosid B vom Tripel-Smp. 136—158°/190—194°/220—240° (Zers.).

Die Fr. 9—11 (63 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 32 mg Gemisch aus O-Acetyl-glucosid B und II vom Tripel-Smp. 152—190°/202—208°/235—250° (Zers.).

Die Fr. 12 (19 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gab aus Me-Ae 7 mg krist. II. Im Papierchromatogramm nur ein Fleck entspr. II.

Die Fr. 13 (65 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:3)) gab aus Me-Ae noch 42 mg Kristallgemisch vom Tripel-Smp. 135—162°/184—200°/228—260° (Zers.), das nach Papierchromatogramm aus II und O-Acetyl-glucosid C bestand.

Untersuchung der Chf-Alk-(2:1)-Extrakte. Diese wurden einzeln weiter getrennt. 585 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Versuch 1 wurden mit Acetanhydrid-Pyridin (abs.) bei 33° acetyliert und gaben 725 mg Rohprodukt. Dieses wurde an 22 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fr. 1—6 (eluiert mit Be und Be-Chf-(3:1)) gaben nur ca. 5 mg amorphes Material.

Die Fr. 7—9 (37 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 15 mg krist. O-Acetyl-glucosid B vom Doppel-Smp. 162—180°/220—240° (Zers.).

Die Fr. 10 (264 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gab aus Me-Ae 10 mg Kristallgemisch, nach Papierchromatogramm aus O-Acetyl-glucosid B und II bestehend.

Die Fr. 11—14 (284 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 222 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) vom Tripel-Smp. 177—182°/200—208°/240—260° (Zers.).

325 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Versuch 2 wurden acetyliert und das erhaltene Rohprodukt (310 mg) an 9 g Al₂O₃ chromatographiert.

Die Fr. 1—4 (89 mg, eluiert mit Be-Chf-(3:1)) und -(1:1)) gaben keine Kristalle.

Die Fr. 5—10 (133 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1) und -(1:3)) gaben aus Me-Ae 98 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) vom Tripel-Smp. 140—160°/175—195°/225—240° (Zers.).

Die Fr. 11 (13 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:3)) gab aus Me-Ae 8 mg O-Acetyl-glucosid C vom Smp. 146—150°.

733 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Versuch 3 gaben nach Acetylierung 964 mg rohes Acetylierungsgemisch. Sie wurden an 30 g Al₂O₃ chromatographiert. Es resultierten 395 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) vom Tripel-Smp. 152—158°/188°/225—240° (Zers.) sowie 87 mg Kristallgemisch vom Smp. 116—180°/188—196°/222—230° (Zers.), das nach Papierchromatogramm vorwiegend aus II und O-Acetyl-glucosid B bestand, und 5 mg Kristallgemisch bestehend aus II und O-Acetyl-glucosid C.

Versuch 4. 11,45 g Strophanthidin wurden mit 23 g Acetobromglucose und 6,5 g Hg(CN)₂ wie bei Versuch 3 umgesetzt und gaben 34 g Rohprodukt. Dieses wurde direkt an 1,2 kg Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 3 Liter der in Tab. 5 genannten Lösungsmittel.

Tabelle 5.

Chromatographie von 34 g Rohprodukt aus Versuch 4.

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Kedde- Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Be	20	—	amorph (unlöslich Me)
3—4	Be-Chf-(95:5)	70	—	amorph (unlöslich Me)
5	Be-Chf-(90:10)	40	—	amorph (unlöslich Me)
6	Be-Chf-(90:10)	450	+	273—276°
7—9	Be-Chf-(3:1)	4680	+	273—276°
10—11	Be-Chf-(3:1)	190	+	amorph
12—14	Be-Chf-(1:1)	2660	+	135—145° (Rest höher)
15—16	Be-Chf-(1:3)	3850	+	225—232° (Zers.)
17	Chf	680	+	214—220° (Zers.)
18	Chf-Me-(90:10)	4400	nicht geprüft	amorph
19	Chf-Me-(3:1)	2000	nicht geprüft	amorph
20	Chf-Me-(1:1)	1700	nicht geprüft	amorph

Die Fr. 1—5 waren amorph. Kedde-Reaktion negativ. Sie wurden nicht untersucht.

Die Fr. 6—9 gaben aus Me 866 mg rohes O-Acetyl-glucosid A (Anhydroprodukt).

Die Fr. 10—11 wurden nicht untersucht.

Die Fr. 12—17 gaben aus Me-Ae 725 mg Kristalle, die nicht genau untersucht wurden. Sie wurden wieder mit den Mutterlaugen vereinigt und das Ganze (7,08 g) mit KHCO₃ in wässrigem Me verseift. Die wie üblich isolierten Verseifungsprodukte kristallisierten

nicht und wurden erneut acetyliert und an Al_2O_3 chromatographiert. Es liessen sich noch ca. 600 mg O-Acetyl-glucosid A vom Smp. 268—275° isolieren; II wurde nicht erhalten.

Die Fr. 18—20 wurden nicht weiter untersucht.

Versuch 5. Der Ansatz ist prinzipiell gleich wie bei Versuch 1 behandelt worden. Da er die beste Ausbeute lieferte, wird hier die genaue Vorschrift gegeben.

3,5 g reines Strophanthidin (durch Abdampfen mit An und To im Vakuum getrocknet) wurden in 130 cm³ abs. Di und 130 cm³ abs. CCl_4 gelöst. In der früher⁵⁾ beschriebenen Apparatur wurden unter Rühren bei 115° Badtemperatur 70 cm³ Lösungsmittel abdestilliert. Dann wurden 4,5 g frisch bereitetes und über P_2O_5 getrocknetes Ag_2CO_3 (Herstellung nach früherer Vorschrift⁷⁾) bes. p. 107, Fussnote 1) zugegeben und anschliessend unter Rühren während 2 Std. bei 115° Badtemperatur eine Lösung von 6,4 g Acetobrom-D-glucose vom Smp. 85—87°⁵⁰⁾ in 320 cm³ abs. CCl_4 und 160 cm³ abs. Be zuge tropft. Zum Schluss wurden innerhalb 45 Min. noch weitere 160 cm³ abs. Be zuge tropft. Während des Zutropfens wurde gleichzeitig ungefähr dasselbe Volumen Lösungsmittel ständig abdestilliert. Alle Operationen wurden unter weitmöglichstem Feuchtigkeits-Ausschluss durchgeführt. Hierauf wurde abgekühlt, von den grauvioletten Ag-Salzen abfiltriert und mit Di nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum bei 40° Badtemperatur eingedampft.

Es resultierten 9,2 g Rohprodukt. Dieses wurde in 450 cm³ Me gelöst, mit der Lösung von 9,2 g KHCO_3 in 300 cm³ Wasser versetzt und 6 Tage bei 22° stehengelassen. Anschliessend wurde im Vakuum bei 50—55° auf 120 cm³ eingengt und dreimal mit je 300 cm³ Chf, dann dreimal mit je 300 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit 50 cm³ Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 0,827 g Chf-Extr. und 5,45 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. Die 0,827 g Chf-Extr. wurden mit den Ae- und Chf-Extrakten der Versuche 1, 2 und 3 (1,36 g) vereinigt und das Ganze (2,19 g) nochmals wie oben mit KHCO_3 verseift, worauf noch 1,345 g Chf-Extr. und weitere 0,441 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. resultierten.

Der Chf-Extr. enthielt reichlich Strophanthidin, das sich nach Chromatographie an Al_2O_3 in Kristallen (179 mg) daraus isolieren liess.

Die vereinigten Chf-Alk-(2:1)-Extrakte (5,891 g) wurden im Vakuum gut getrocknet und mit 58 cm³ abs. Pyridin und 54 cm³ Acetanhydrid 12 Std. bei 37° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 5,32 g neutrales Rohprodukt. Es wurde an 160 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 500 cm³ Lösungsmittel.

Die Fr. 1—3 (eluiert mit Be, Be-Chf-(95:5) und -(9:1)) gaben nur 17 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion negativ; verworfen.

Die Fr. 4—6 (430 mg, eluiert mit Be-Chf-(4:1) und -(7:3)) gaben aus Me 237 mg O-Acetyl-glucosid A vom Smp. 263—272° (Zers.).

Die Fr. 7 (577 mg, eluiert mit Be-Chf-(3:2)) gab aus Me-Ae ca. 180 mg unreine Kristalle, die nach Papierchromatogramm vorwiegend aus II bestanden.

Die Fr. 8—13 (2,534 g, eluiert mit Be-Chf-(3:2), -(1:1) und -(2:3)) gaben aus Me-Ae 2,014 g krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) vom Smp. 140—175° mit Umwandlung und Erstarren bei ca. 182° und neuem Smp. 216—244° (Zers.).

Die Fr. 14—15 (eluiert mit Be-Chf-(1:4) und reinem Chf) gaben 438 mg amorphes Material. Nach Papierchromatogramm enthielt dieses noch II sowie nicht identifizierte Stoffe.

O-Acetyl-glucosid A (Präp. R. Ma. 9). Umkristallisieren aus Chf-Me gab feine farblose Körner, Smp. 278—284° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +2,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,101$ in Chf). Ein anderes Präparat zeigte sogar $[\alpha]_D^{25} = -3,7^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,812$ in Chf). Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr. und 120° über P_2O_5 getrocknet. Kein Gewichtsverlust.

$\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_{14}$ (716,75)

Ber. C 62,00 H 6,75%

$\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ (734,77)

Ber. C 60,48

H 6,86%

Gef. C 60,65

H 6,91%

⁵¹⁾ Statt eines Magnetrührers wurde ein mechanischer Rührer verwendet, weil der erstere für grosse Ansätze nicht ausreichte.

Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. „Anhydro-strophanthidin- β -D-glucosid-tetracetat“ von *Reyle* und Mitarb.⁵⁾ besitzt nach Lit. Smp. 270–276° (Zers.) und $[\alpha]_D^{25} = +29.8^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0.94$ in Chf). Ein Originalpräparat zeigte jetzt Smp. 274–281° und $[\alpha]_D^{25} = +13.5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1.057$ in Chf). Die Mischprobe schmolz gleich. Zuckerprobe positiv (D-Glucose). Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren genau gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 13 und 14 in Fig. 6). Beide Präparate gaben sowohl mit *Raymond*- wie auch mit *Kedde*-Reagens nur eine sehr schwache lila bzw. blaue Färbung; sehr deutliche Flecke lieferte dagegen die Farbreaktion mit 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl.

O-Acetyl-glucosid B, (Präp. R. Ma. 8). Aus Me-Ae farblose Kristallkörner vom Doppel-Smp. 176–182°/236–254° (Zers.), wobei gegen 180° Umwandlung in Nadeln eintritt. $[\alpha]_D^{25} = +4.8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0.9412$ in Chf). Zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr. und 100° getrocknet; 2,82% Gewichtsverlust.

$C_{49}H_{66}O_{23} + H_2O$ (1041,03) Ber. H_2O 1,73%

Zweite Probe Trocknung 3 Std. bei 120° gab 2,23% Gewichtsverlust.

$C_{37}H_{50}O_{15}$ (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86%

$C_{37}H_{50}O_{15} + H_2O$ (752,79) Ber. C 59,02 H 6,96%

$C_{49}H_{66}O_{23}$ (1023,02) Ber. C 57,52 H 6,50%

Gef. C 58,19; 57,60 H 6,83; 6,61%

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grüngelb (0'), hellorange (5'), orange (15'), bräunlich-orange (30'–2 Std.), blaugrün (3 Std.). Zuckerprobe positiv (D-Glucose). Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 8 in Fig. 4). UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 7). Danach liegt möglicherweise ein Derivat des Strophanthidins mit 2 Mol D-Glucose vor.

O-Acetyl-glucosid C, (Präp. R. Ma. 10). Aus Me-Ae farblose feine Körner. Smp. 146–150°. Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grüngelb (0') gelborange (5'), hellorange (15–90'), blaugelb (2 Std.), blaugrün (3 Std.). Zuckerprobe positiv (D-Glucose). Laufstrecke im Papierchromatogramm siehe Nr. 9 in Fig. 4. Für Analyse und Drehung reichte das Material nicht aus.

Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II). Aus Me-Ae farblose Körner vom Doppel-Smp. 168–170°/237–246° (Zers.) mit Umwandlung in Nadeln und Erstarren bei ca. 182°. $[\alpha]_D^{25} = +11.8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,08$ in Chf)⁵²⁾. Trocknung bei 0,01 Torr. und 100° (5 Std.) gab 0,39% bzw. 0,74% Gewichtsverlust.

$C_{37}H_{50}O_{15} + H_2O$ (752,79) Ber. C 59,02 H 6,97% Gef. C 59,19; 59,01 H 6,91; 6,77%

Trocknung bei 0,01 Torr und 120° (3 Std.) gab 2,51% Gewichtsverlust (für $C_{37}H_{50}O_{15} + H_2O$ (752,79) ber. 2,39%).

$C_{37}H_{50}O_{15}$ (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86% Gef. C 60,28 H 7,05%

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grüngelb (0'), schmutzig grüngelb (15'–60'), gelbgrün (90'), grünlich (2 Std.). Laufstrecke im Papierchromatogramm siehe Fig. 3, 4 und 5, UV.- sowie IR.-Spektren Fig. 7 bzw. 9. Die Zuckerprobe war positiv (D-Glucose). Das Originalpräparat von *Uhle & Elderfield*⁴⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktion sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 5 und 7 in Fig. 3) waren gleich.

Strophanthidin- β -D-glucosid (I). 2,014 g Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (II) wurden in 250 cm³ Me gelöst, mit der Lösung von 3,5 g $KHCO_3$ in 200 cm³ Wasser versetzt und 10 Tage bei 22° stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 40° auf ca. 60 cm³ eingeengt und dreimal mit je 200 cm³ Chf sowie anschliessend sechsmal mit je 200 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 12 mg Chf.

⁵²⁾ *Uhle & Elderfield*⁴⁾ fanden $[\alpha]_D^{27} = +24^{\circ}$ (in Chf). Eine Wiederholung der Bestimmung mit dem Originalpräparat in unserem Polarimeter (*Franz Schmidt & Haensch* Berlin, Ablesegenauigkeit $\pm 0,01^{\circ}$) gab $[\alpha]_D^{25} = +11,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,123$ in Chf) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem Präparat.

Extrakt (nicht untersucht) und 1,558 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Letzterer lieferte aus Wasser 1,412 g farblose Stäbchen vom Smp. 193—199°. Umkristallisieren aus feuchtem Isopropanol-Ae gab Nadeln vom Smp. 234—238° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = +20,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,058$ in W); $[\alpha]_D^{24} = +16,9^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,216$ in Me).

Trocknung zur Analyse bei 0,01 Torr. und 120° gab 2,53% Gewichtsverlust (für $C_{29}H_{42}O_{11} + H_2O$ (584,65) ber. 3,08%).

$C_{29}H_{42}O_{11}$ (566,63) Ber. C 61,47 H 7,47% Gef. C 61,19 H 7,54%

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : braun-orange (0'), dunkelgelb (5—30'), grüngelb (2 Std.). Laufstrecke im Papierchromatogramm vgl. Fig. 1 und 2, UV.-Spektrum vgl. Fig. 7 und IR.-Spektrum Fig. 8. Das Originalpräparat von Uhle & Elderfield⁴)⁸) sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 2, 3, 4 in Fig. 2) waren gleich.

Reacetylierung von I zu II. 250 mg Strophanthidin- β -D-glucosid (I) (regeneriertes, amorphes Material aus Enzymversuchen, roher Chf-Alk-(2:1)-Extr.) wurden mit 5 cm³ abs. Pyridin und 4 cm³ Acetanhydrid 16 Std. bei 37° stengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 316 mg Rohprodukt. Nach Chromatographie an Al_2O_3 wurden aus Me-Ae 176 mg krist. II erhalten vom Doppel-Smp. 182—200°/240—255° (Zers.). Nach Papierchromatogramm identisch mit authentischem Material.

Strophanthidol- β -D-glucosid (III) aus I¹⁶). 235 mg Strophanthidin- β -D-glucosid (I) vom Smp. 193—199° wurden in 12 cm³ 80-proz. Me gelöst, innerhalb 30 Min. bei 22° tropfenweise mit der Lösung von 60 mg $NaBH_4$ in 6 cm³ 80-proz. Me versetzt und hierauf noch 5 Std. bei 22° stengelassen. Dann wurde mit 2-n. H_2SO_4 auf pH = 2—3 gebracht, im Vakuum bei 30° von Me befreit und sechsmal mit je 50 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig Sodalösung und W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 255 mg Rohprodukt. Es wurde in 12 cm³ Me, 12 cm³ 0,1-n. wässriger H_2SO_4 und 1 g D-Mannit 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Me im Vakuum bei 30° entfernt und die wässrige Lösung sechsmal mit je 50 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser und Sodalösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 244 mg Rohprodukt. Aus W-Isopropanol-Ae 176 mg Kristalle (farblose Drusen) vom Smp. 182—200°. Umkristallisieren aus Isopropanol-Ae gab zu Drusen vereinigte Blättchen vom Smp. 206—210°, aus Wasser Nadeln, Smp. 187—190°, $[\alpha]_D^{26} = +5,8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,596$ in Me) bzw. $[\alpha]_D^{25} = +4,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,673$ in W). Trocknung zur Analyse bei 0,01 Torr und 110° bzw. 120° (5 Std.) gab 1,9% bzw. 3,05% Gewichtsverlust (für $C_{29}H_{44}O_{11} + 2 H_2O$ (604,68) ber. 2,98%).

$C_{29}H_{44}O_{11}$ (568,64) Ber. C 61,25 H 7,80% Gef. C 60,79 H 7,78%

$C_{29}H_{44}O_{11} + \frac{1}{2} H_2O$ (577,65) Ber. C 60,29 H 7,85% Gef. C 59,29 H 8,11%

$C_{29}H_{44}O_{11} + H_2O$ (586,66) Ber. C 59,37 H 7,91%

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : rot (1'), weinrot (3—10'), schmutzig rot (15'), kastanienbraun (30'), grünlich braun (60'), schmutzig grün ($\frac{1}{2}$ Std.). Laufstrecke im Papierchromatogramm vgl. Fig. 1, UV.-Spektrum vgl. Fig. 7, IR.-Spektrum vgl. Fig. 10.

Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV). 56 mg rohes Strophanthidol- β -D-glucosid (III) (15 mg Kristalle und 41 mg aus Mutterlaugen) wurden mit 1,3 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 10 Std. bei 40° stengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 75 mg Rohprodukt, das an 2,2 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf-Gemischen von 30—40% Chf-Gehalt eluierten Anteile (48 mg) gaben aus Me-Ae 39 mg flache Nadeln, Smp. 126—130°. Aus Alk-Pe Plättchen, Smp. 127—130°, $[\alpha]_D^{25} = +9,9^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,77$ in Chf). Trocknung zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr. und 110° über P_2O_5 , Gewichtsverlust 0,172 mg = 4,00%.

$C_{39}H_{54}O_{16}$ (778,82) Ber. C 60,14 H 6,99%

$C_{39}H_{54}O_{16} + \frac{1}{2} H_2O$ (787,83) Ber. C 59,45 H 7,04% Gef. C 59,27 H 7,14%

Tetranitromethan gab keine Färbung, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : gelbrosa (1—5'), gelbbraun (10—20'), schmutzig gelb (60—90'), braune Flocken (2 Std.). Laufstrecke im Papierchromatogramm vgl. Fig. 3, UV.-Spektrum Fig. 7.

Beständigkeit von Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV) gegen CrO_3 in Eisessig. 4.2 mg Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV) wurden in 0,5 cm³ oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und bei 20° mit 0,02 cm³ 1-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung versetzt. Nach 4 Std. liess sich noch überschüssiges CrO_3 mit H_2O_2 nachweisen. Die Lösung wurde mit 0,3 cm³ Me versetzt, über Nacht stehengelassen und dann wie üblich aufgearbeitet, woraus sich 3 mg Kristalle vom Smp. 125—129° gewinnen liessen. Die Mischprobe mit Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid (IV) gab keine Depression und die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung E. Thommen) ausgeführt.

Zusammenfassend.

Die Wiederholung der Synthese von Strophanthidin- β -D-glucosid wird beschrieben. Durch Reduktion mit NaBH_4 wurde daraus das bisher unbekannte Strophanthidol- β -D-glucosid (III) in Kristallen erhalten. Es wurde durch sein krist. Penta-O-acetylderivat (IV) charakterisiert.

Die Glykoside von *Periploca nigrescens* Afzel.

Das Holz von *Periploca nigrescens* Afzel (Asclepiadaceae), einer im tropischen Westafrika weitverbreiteten Liane, enthält ein kompliziertes Gemisch von wasserlöslichen Stoffen mit hoher biologischer Wirksamkeit. *Schenker, Hunger & Reichstein*¹⁾ hatten vor einiger Zeit aus frischem Pflanzenmaterial teilweise direkt, reichlich aber nach Abbau der Rohextrakte mit geeigneten Fermenten die digitaloiden Aglykone Strophanthidin (Hauptprodukt), Strophanthidol, Nigrescigenin und die Substanzen E. Sche 12 und E. Sche 16 in Kristallen isoliert. Daneben hatten die Autoren ein amorphes, biologisch hochwirksames Glykosidgemisch, Konzentrat W genannt, erhalten, in dem sie durch Papierchromatographie mindestens vier digitaloide Glykoside nachweisen konnten. Die weiteren Untersuchungen liessen

¹⁾ 1. Mitteilung: *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **37**, 1004 (1954).

vermuten, dass Konzentrat W unter anderem Strophanthidin-D-glucosid enthält. Strophanthidin- β -D-glucosid und Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid sind von Uhle & Elderfield⁴⁾ durch Teilsynthese in Kristallen erhalten worden. Reyle, Meyer & Reichstein⁵⁾ hatten bei der Nacharbeitung dieser Versuche diese Kristalle nicht wiedergewinnen können, so dass Schenker u. Mitarb.¹⁾ für die Untersuchung von *Periploca nigrescens* weder über Vergleichs- noch Impfmateriel verfügten. Inzwischen hat uns Herr Dr. Uhle Proben der Originalpräparate freundlichst zur Verfügung gestellt. Ausserdem ist es uns gelungen, Strophanthidin- β -D-glucosid wieder teilsynthetisch zu bereiten und daraus auch das Strophanthidol- β -D-glucosid in Kristallen zu gewinnen⁶⁾. Auch die Acetylderivate der beiden Glucoside wurden hergestellt⁶⁾. Deshalb schien uns die Überprüfung der von Schenker et al.¹⁾ ausgesprochenen Vermutung angezeigt. Wir konnten sie bestätigen, indem es uns gelang, Strophanthidin- β -D-glucosid papierchromatographisch in einer Reihe der von Dr. Schenker bereiteten Fraktionen nachzuweisen und dann aus dem erwähnten Konzentrat W in Form seines krist. Tetracetylderivats präparativ zu isolieren. Im folgenden berichten wir über diese Versuche.

Das amorphe Konzentrat W war damals wie folgt erhalten worden: Der in üblicher Weise durch Extraktion mit Wasser und Alkohol und durch fraktionierte Ausschüttelung aus dem entrindeten Holz gewonnene ursprüngliche Chf-Alk-(2:1)-Extrakt G wurde wiederholt mit Strophanthobiase behandelt⁷⁾. Der daraus durch erneute fraktionierte Ausschüttelung resultierende Chf-Alk-(9:1)-Extrakt GFSH lieferte nach Chromatographie an Al_2O_3 neben krist. Nigrescigenin, der krist. Substanz E. Sche 17 und einem Mischkristallisat amorphe Fraktionen von hoher biologischer Wirksamkeit. Sie wurden Konzentrat W genannt. Durch Verteilungschromatographie einer Probe des Konzentrats W, die durch milde saure Hydrolyse vorgereinigt worden war, hatten Schenker et al.¹⁾ auf Grund der papierchromatographischen Kontrolle eine grobe Auftrennung in vier amorphe Substanzen, die sie Subst. I, II, III und IV nannten, erzielen können. Subst. III stellte die Hauptmenge dar.

Wir verglichen zunächst durch Papierchromatographie sowohl Konzentrat W als auch die wichtigsten Fraktionen des die Subst. I–IV enthaltenden Verteilungschromatogrammes mit den teilsynthetisch bereiteten Strophanthidin- β -D-glucosid und Strophanthidol- β -D-glucosid (vgl. Fig. 1 und 2). Dabei zeigte sich, dass Konzentrat W nicht nur vier, sondern mindestens acht Stoffe enthielt, die eine positive *Kedde*-Reaktion geben. Der als Subst. III bezeichnete Fleck wies die gleiche Laufstrecke wie Strophanthidin- β -D-glucosid auf. Die Laufstrecke von Strophanthidol- β -D-glucosid entsprach nicht der etwas stärker polaren Subst. IV, wie wir zunächst erwartet hatten. Strophanthidol- β -D-glucosid wanderte zwischen Subst. III und Subst. IV.

⁴⁾ F. C. Uhle & R. C. Elderfield, J. org. Chemistry **8**, 162 (1943).

⁵⁾ K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein, Helv. **33**, 1541 (1950).

⁶⁾ R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **40**, 284 (1957).

⁷⁾ Vgl. für die im folgenden verwendeten Abkürzungen die Einleitung zum Exper. Teil.

Beispiele für die Kontrolle im Papierchromatogramm.



Fig. 1.

To-Bu-(1:1)/W
22°, 3,5 Std.

Fig. 2.

To-Bu-(1:1)/W
22°, 24 Std.

Fig. 3.

To-Bu-(1:1)/W
22°, 19,5 Std.

Fig. 4.

To-Bu-(1:1)/W
22°, 26 Std.

Fig. 5.

Be/Fmd-An-(1:3)
22°, 18 Std.

- 1 = 0,4 mg Konzentrat W, durch milde saure Hydrolyse gereinigt (Publ. *Schenker et al.*¹⁾, Seite 1030).
 2 = Gemisch von je 0,05 mg krist. Strophanthidin- β -D-glucosid (A) teilsynthetisch und krist. Strophanthidol-glucosid (B) (teilsynthetisch).
 3 = 0,4 mg Fraktionen 23–26 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W (Publ. *Schenker et al.*¹⁾, Seite 1031).
 4 = 0,4 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt GGSH von *Schenker et al.*¹⁾.
 5 = 0,2 mg Fraktionen 43–62 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W (Publ. *Schenker et al.*¹⁾, Seite 1031/32).
 6 = 0,5 mg Fraktionen 43–62 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W.
 7 = 0,1 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid, teilsynthetisch⁴⁾.
 8 = 0,1 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid, isoliert aus Konzentrat W von *Periploca nigrescens Afzel.*

Im Konzentrat W war nur ein sehr schwacher entsprechender Fleck sichtbar. Da sich die Subst. III enthaltenden Fraktionen (Nr. 27–37: total 86 mg) durch Impfen mit Strophanthidin- β -D-glucosid nicht direkt kristallisieren ließen, wurden sie vereinigt und acetyliert⁸⁾. Nach weiterer Reinigung des Acetylierungsproduktes an Al_2O_3 gelang es 10 mg eines krist. Stoffes zu fassen, der sich nach Smp., Misch-Smp.,

⁸⁾ Die meisten dieser Fraktionen hatten bei der Kontrolle im Papierchromatogramm mehrere Flecke ergeben.

spez. Drehung, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 , Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 5) und IR.-Spektrum (vgl. Fig. 6) mit Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid als identisch erwies.

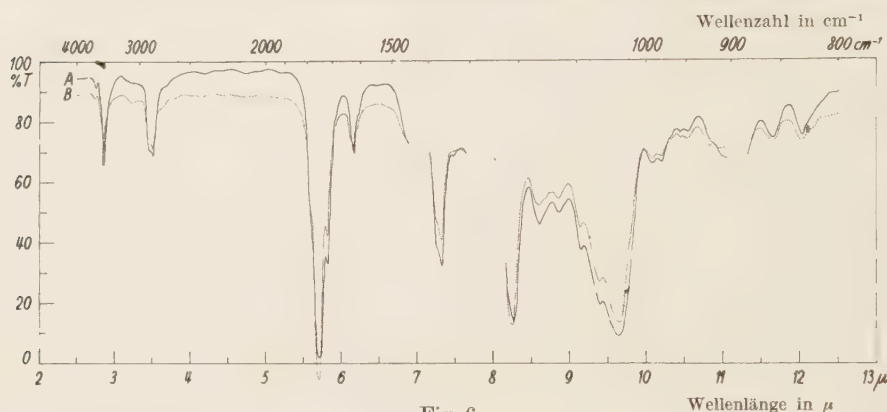


Fig. 6.

IR.-Absorptionsspektren⁹⁾.

Kurve A: Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid aus *Periploca nigrescens* Afzel. Lösung in CH_2Cl_2 , $d = 0,493$ mm, $c = 0,033$ -m.

Kurve B: Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid teilsynthetisch⁶⁾, Lösung in CH_2Cl_2 , $d = 0,504$ mm, $c = 0,042$ -m., um 10% T nach unten versetzt.

Umgerechnet auf die ursprüngliche aufgearbeitete Holzmenge von 3,95 kg beträgt die Ausbeute 230–300 mg. Dieser Wert dürfte sich noch erhöhen, da auch der nach wiederholter Fermentierung von *Schenker et al.*¹⁾ erhaltene Chf-Alk-(2:1)-Extrakt GGSH im Papierchromatogramm einen dem Strophanthidin- β -D-glucosid entsprechenden Fleck aufwies (vgl. Fig. 3). Die isolierte Menge erlaubt ausserdem keinen Schluss über die ursprünglich in der Pflanze vorliegende Glykosidmenge, da Strophanthidin- β -D-glucosid aus Extrakten gewonnen wurde, die mehrmals einer Fermentierung mit Strophantobiase unterworfen worden waren. Da Strophanthidin- β -D-glucosid von Strophantobiase weitgehend in Strophanthidin und D-Glucose gespalten wird⁶⁾, dürfte es sich beim isolierten Strophanthidin- β -D-glucosid lediglich um die kleine restliche Menge handeln, die sich dem enzymatischen Abbau entzogen hat. Eine bessere Schätzung ergibt sich aus der Menge Strophanthidin, die bei der Behandlung mit Strophantobiase aus den Rohextrakten freigesetzt worden war. Es wurden dabei 1,24 g krist. Strophanthidin isoliert. Dafür wurden allerdings nicht alle Chf-Extrakte verwendet. Dies entspricht etwa 2 g Glucosid in 3,95 kg Holz. Die wirklich vorhanden gewesene Menge dürfte 5–10 g betragen haben. Dieses Glykosid ist bisher noch nicht aus einer Pflanze isoliert worden, vermutlich weil es schwer kristallisiert.

⁹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Perkin-Elmer-Double-Beam-IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik.

Wir unternahmen noch einige Versuche, um auch Strophanthidol- β -D-glucosid in reiner Form zu isolieren. Dies gelang bisher nicht, da dieses Glykosid nur in relativ geringer Menge in der Pflanze vorhanden ist. Schon die von *Schenker et al.*¹⁾ aus dem ursprünglichen Ae- und Chf-Extrakt isolierten Mengen an Strophanthidol und Strophanthidin wiesen darauf hin. Das Verhältnis betrug 1:40. So ergaben die Fraktionen (Nr. 63–65) der Verteilungschromatographie von Konzentrat W, in denen Strophanthidol- β -D-glucosid am stärksten angereichert zu sein schien, nach Acetylierung im Papierchromatogramm keinen deutlichen entsprechenden Fleck, auch wenn relativ grosse Substanzmengen aufgetragen wurden. Die weitere Chromatographie an Al_2O_3 war ebenfalls erfolglos. Ebenso wenig war nach der direkten Acetylierung von Konzentrat W (vor und nach Reinigung durch milde saure Hydrolyse) im Papierchromatogramm ein entsprechender Fleck sichtbar. Einzig der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt GGSII zeigte einen, allerdings äusserst schwachen Fleck, der Strophanthidol- β -D-glucosid entsprach (vgl. Fig. 3).

Zum Schluss untersuchten wir noch die Verteilungsfractionen (Nr. 27–37), in denen die etwas weniger polare Subst. II angereichert war. Doch konnten wir aus ihnen nach Acetylierung und Chromatographie an Al_2O_3 keine Kristalle gewinnen. Im Papierchromatogramm erwies sich nur eine einzige der erhaltenen Fraktionen als einheitlich. Die noch etwas früher eluierten Fraktionen (Nr. 23–26) lieferten nach Acetylierung ein Rohprodukt, das nach dem Papierchromatogramm ebenfalls ein Gemisch darstellte.

Wir danken Herrn Prof. T. Reichstein für seine zahlreichen Ratschläge bestens.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Die Substanzprobe zur Drehung wurde 2 Std. bei 0,05 Torr und 70–80° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum (nicht über 50°), Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Soda-lösung und H_2O , Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Adsorptionsschichtchromatographie¹⁰⁾ an alkalifreiem Al_2O_3 (reaktiviert bei 180–185°¹¹⁾, der Papierchromatographie¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾, der Tüpfelproben mit *Raymond*- oder *Kedde*-Reagens¹²⁾ ¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ auf Papier, der Farbreaktion mit H_2SO_4 ¹⁷⁾ nach früheren Angaben. Die Verhältniszahlen bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Volumteile. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Ae = Äther, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-

¹⁰⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Faraday Soc. Nr. 7, 305 (1949).

¹¹⁾ J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292. Fussnote 2 (1944).

¹²⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).

¹³⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 36, 357 (1953).

¹⁴⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 680 (1954).

¹⁵⁾ W. D. Raymond, Analyst 63, 478 (1938); 64, 113 (1939).

¹⁶⁾ I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. 52, 643 (1952).

¹⁷⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 31, 883 (1948).

Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid (entsäuert), Me = Methanol, To = To-luol, W = Wasser.

Isolierung von Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid aus Konzentrat W. Die Fraktionen 43–62 der Verteilungschromatographie von 249 mg Konzentrat W (durch milde saure Hydrolyse vorgereinigt) (vgl. Publikation von *E. Schenker et al.*¹⁾, Seite 1030, resp. 1031/32) wurden vereinigt. Sie ergaben nach gründlicher Trocknung im Vakuum 86 mg amorphen Rückstand (Papierchromatogramm vgl. Fig. 4). 85 mg dieses Materials wurden mit 2 cm³ abs. Pyridin und 1.5 cm³ Acetanhydrid 22 Std. bei 36° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung ergab 109 mg Rohprodukt, das sofort an 4.0 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen der Fraktionen dienten je 11 cm³ Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–6 (eluiert mit Be-Chf-(4:1) und (3:2)) ergaben 5 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion schwach positiv.

Fraktion 7 (eluiert mit Be-Chf-(2:3)) ergab 37 mg amorphes Material, *Kedde*-Reaktion stark positiv. Im Papierchromatogramm war ein Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid entsprechender Fleck sichtbar. Kristallisierte nicht nach Impfen mit Kristallen aus Fraktion 8.

Fraktion 8 (20 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:3)) gab aus Me-Ae 15 mg Kristalle vom Doppel-Smp. 156–160°/230–250° (Umwandlung zu Nadeln bei 176–203°). Nach zweimal Umkristallisieren aus Me-Ae 10 mg feinkörnige Kristalle vom Doppel-Smp. 145–175°/236–258° (Zers., mit Umwandlung bei ca. 176°); $[\alpha]_D^{25} = +10.6^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,765 in Chf). Teilsynthetisch bereitetes Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid⁶⁾ zeigte den Doppel-Smp. 140–178°/220–238° und $[\alpha]_D^{25} = +11.8^\circ \pm 2^\circ$ in Chf. Die Mischprobe schmolz direkt bei 230–240° ohne Umwandlung. Die Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 5), die Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ und das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 6) waren gleich wie beim teilsynthetischen Material⁶⁾.

Fraktion 9 (4 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:3)) gab nach Impfen mit den Kristallen der Fraktion 8 einige wenige schmierige Kristalle.

Die Fraktionen 10 und 11 (eluiert mit Be-Chf-(1:2)) gaben 6 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv.

Die restlichen mit Chf und Chf-Me-Gemischen eluierten Fraktionen gaben wenig amorphes Material. *Kedde*-Reaktion negativ; verworfen.

Die Mutterlaugen der Kristalle von Fr. 8 und die Fraktionen 6–11 (insgesamt 55 mg) wurden vereinigt und nochmals sorgfältig an 2 g Al₂O₃ chromatographiert. Doch konnten weder papierchromatographisch einheitliche Fraktionen noch Kristalle erhalten werden. Keine der Fraktionen zeigte einen Fleck, dessen Laufstrecke Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid entsprach.

Versuche zur Isolierung von Strophanthidol- β -D-glucosid aus Konzentrat W. a) *Acetylierung der Fraktionen 63–65 der Verteilungschromatographie von 249 mg Konzentrat W* (durch milde saure Hydrolyse vorgereinigt; vgl. Publikation von *E. Schenker et al.*¹⁾, Seite 1031/32). Diese vereinigten Fraktionen (insgesamt 18 mg) wurden wie oben beschrieben acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 19 mg rohes Acetylierungsgemisch. Im Papierchromatogramm waren keine dem Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid entsprechenden Flecke sichtbar, wenn 0.2 mg Substanz entweder im System Be:Chf-(9:1)/Fmd-An-(1:3) oder im System Be/Fmd-An-(1:3) liefen.

b) *Acetylierung von Konzentrat W.* Eine Probe von 23 mg Konzentrat W (durch milde, saure Hydrolyse gereinigt) wurde wie oben beschrieben acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 27 mg rohes Acetylierungsgemisch. Im Papierchromatogramm war kein dem Penta-O-acetyl-strophanthidol- β -D-glucosid entsprechender Fleck sichtbar (wie bei a), aber mit 0.4 mg Substanz ausgeführt). Ein analoges Resultat wurde bei einer Probe von Konzentrat W gefunden, die nicht durch milde, saure Hydrolyse gereinigt war.

Untersuchung der Fraktionen 27–37 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W. 17 mg der vereinigten Fraktionen 27–37 (total 21 mg) (vgl. Publikation *E. Schenker et al.*¹⁾, Seite 1031), in denen Subst. II angereichert war, wurden wie oben beschrieben acetyliert. Übliche Aufarbeitung lieferte 25 mg Rohprodukt, das an

Al_2O_3 chromatographiert wurde. Keine der Fraktionen kristallisierte bisher. Eine einzige zeigte im Papierchromatogramm einen einheitlichen Fleck, dessen Laufstrecke Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid entsprach. Doch konnte keine Kristallisation erreicht werden.

Untersuchung der Fraktionen 23–26 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W. 23 mg der vereinigten Fraktionen 23–26 (vgl. Publikation *E. Schenker et al.*¹⁾, Seite 1031) wurden wie oben beschrieben acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 32 mg Rohprodukt, das im Papierchromatogramm mehrere Flecke zeigte. Weitere Versuche wurden deshalb nicht unternommen.

Zusammenfassung.

Die Isolierung von Strophanthidin- β -D-glucosid als krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid aus *Periploca nigrescens Afzel* wird beschrieben.

Die Glykoside von *Glossostelma spathulatum* (*K. Schum.*) *Bullock*.

Am 22. Sept. 1952 brachte uns Herr PD. Dr. *H. Hess* zwei Flaschen mit den in Alkohol eingelegten ganzen Pflanzen (Zweige, Wurzeln und Blätter) einer afrikanischen Asclepiadacee, die er im Mai in Angola gesammelt hatte, und die ihm durch ihren stark bitteren Geschmack aufgefallen war. Er stellte uns auch ein zugehöriges, sehr schön gepresstes Herbarmuster (vgl. Tafel) zur Verfügung. Wegen Mangel an Vergleichsmaterial war ihm eine sichere Bestimmung nicht möglich. Diese wurde in zuvorkommender Weise im Herbarium der Royal Botanical Gardens Kew ausgeführt. Am 12. März 1953 schrieb uns Herr *E. Milne-Redhead*:

„The Asclepiadaceae is what my colleague, Mr. *A. A. Bullock* now calls *Glossostelma spathulatum* (*K. Schum.*) *Bullock*. It used to be known as *Xysmalobium spathulatum* (*K. Schum.*) *N. E. Br.* Mr. *Bullock* has given the synonymy of the species in the Kew Bulletin 1952, page 414³⁾„

Angaben über chemische Untersuchungen oder über eine besondere Verwendung dieser Pflanze konnten wir nicht finden. Wir be-

³⁾ Wir danken Herrn P.D. Dr. *H. Hess* auch hier bestens für das schöne Material sowie die zugehörigen Angaben und den Herren *E. W. B. H. Milne-Redhead* und *A. A. Bullock* für die Bestimmung.

schreiben im folgenden eine chemische Untersuchung. Da nur relativ wenig Material zur Verfügung stand, hat diese nur orientierenden Charakter.

Extraktion und Isolierung der rohen Glykoside. Der Inhalt jeder der 2 Flaschen wurde separat aufgearbeitet (im folgenden als 1. und 2. Portion bezeichnet). Eine Vorprobe zeigte, dass keine Alkaloide, aber vermutlich digitaloide Lactone anwesend waren. Es wurde nach der früher gegebenen Vorschrift⁴⁾, jedoch ohne Fermentierung extrahiert. Über die erhaltenen Ausbeuten orientiert Tab. 1.

Tabelle 1⁵⁾.

Ausbeuten an Rohextrakten und ungefähre biologische Wirksamkeit.

Ursprüngliches Gewicht des frischen Pflanzen- materials ⁶⁾	Menge in g		Biologische Wirksam- keit ⁷⁾		Flecke im Papier- chromato- gramm ⁹⁾
	1. Portion ca. 450 ⁶⁾	2. Portion ca. 200 ⁶⁾	Isoliertes Froschherz bezogen auf Oua- bain = 1	Letale Dosis im <i>Hatcher</i> - Test in mg/kg Katze ⁸⁾	
Extrakte					
Pe-Extrakte	1,86	0,40	—	—	Kedde: negativ
Ae-Extrakt I	0,39	0,33	0,1	—	A, B, C, D, E
Chf-Extrakt I	0,37	0,124	0,333	2,14	D, E
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ia	0,91	0,274	0,333	0,51	E, F, G, H
Chf-Alk-(3:2)-Extrakt .	0,50	0,124	—	—	G, H, I, K
Unlöslicher Pflanzen- rückstand, trocken . .	122	50	—	—	—

Ae-, Chf- und Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia wurden orientierend am isolierten Froschherz, die zwei letzteren auch im *Hatcher*-Test an der Katze biologisch geprüft⁷⁾. Dabei zeigten alle drei Extrakte deutliche digitalisartige Wirkung, die bei den zwei letztgenannten relativ stark war (Tab. 1).

Die Prüfung der Extrakte in Papierchromatogrammen (vgl. Fig. 1–5) gab zunächst 10 Flecke (A–K). Nach präparativer Vortren-

⁴⁾ J. v. Euv, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

⁵⁾ Bedeutung der Abkürzungen vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

⁶⁾ Das ursprüngliche Gewicht des frischen Pflanzenmaterials kann nicht genau angegeben werden, wir schätzen es auf 600–700 g. Aus dem erhaltenen Trockenrückstand ist ferner zu schliessen, dass Flasche 1 ca. 2,5mal mehr enthielt als Flasche 2. Letztere enthielt aber keine Wurzeln.

⁷⁾ Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, auch hier bestens für die Ausführung dieser Prüfungen.

⁸⁾ Es handelt sich um eine orientierende Prüfung, die nur an einem Tier ausgeführt werden konnte. Die Geschwindigkeit der intravenösen Infusion betrug 1 cm³/Min.

⁹⁾ Entwickelt mit *Kedde*-Reagens, vgl. Fig. 1–5.

nung liessen sich die Flecke E und F in je zwei Flecke (E 1 und E 2 sowie F 1 und F 2) auflösen, so dass insgesamt 12 Kedde-positive Stoffe nachweisbar waren¹⁰⁾.

Untersuchung des Petrolätherextrakts. Dieser lieferte nach zweijährigem Stehen ca. 490 mg Kristalle, Smp. 211–227°. Sie gaben mit *Kedde*-Reagens keine Färbung und wurden nicht weiter untersucht.

Untersuchung der Ae-Extrakte I. Beide Portionen wurden einzeln an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich die folgenden Kristallisate isolieren liessen: A 1 (ca. 1 mg, Smp. 248–272°¹¹⁾, A (10 mg, Smp. ca. 244–266°), Mischkristallisat von A + B + C (Spur, Smp. 218–232°), C (2 mg, Smp. 220–232°) und D (9 mg, Doppel-Smp. 140–145°, 230–240°). Ferner wurde E frei von den anderen, hier aber nur in amorpher Form abgetrennt.

Beispiele für die Kontrolle im Papierchromatogramm.

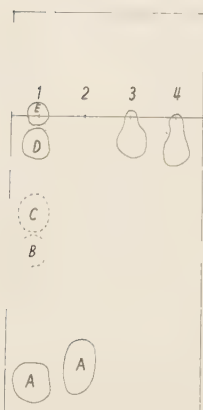


Fig. 1.
Be-Chf-(3:7):
Fmd-An-(1:3);
22°, 2 Std.



Fig. 2.
Be-Chf-(7:5):
Fmd-An-(1:3)
22°, 5 Std.



Fig. 3.
To-Bu-(4:1): W
22°, 5 Std.

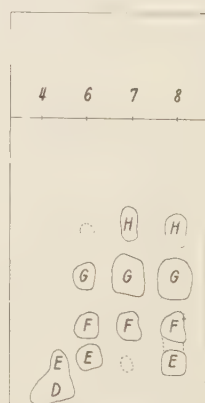


Fig. 4.
To-Bu-(1:9): W
22°, 6,5 Std.

¹⁰⁾ Die zwei in Chf-Alk-(3:2) nur schwach sichtbaren Flecke I und K konnten nach weiteren Trennungsoperationen allerdings nicht mehr beobachtet werden. Möglicherweise ist im Ae-Extrakt dagegen noch eine Substanz (A 1) enthalten, die im Papierchromatogramm noch etwas rascher läuft als A.

¹¹⁾ A 1 scheint im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 31 in Fig. 17) etwas rascher zu wandern als A. Die Differenzierung ist aber unsicher.

Tafel I.



Glossostelma spathulatum (K. Schum.) Bullock (Photo Dr. L. Jenny, Basel).
Herbarmuster H. Hess, Nr. 51/341. Lichter Buschwald an der Strasse von Chicuma nach
Calaquembe; Boden sandig, ca. 1610 m, 18. 12. 1951.

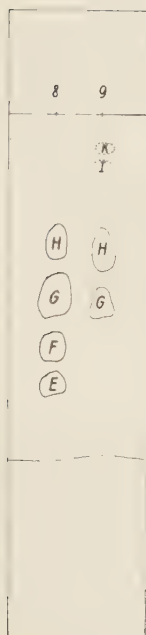


Fig. 5.
To-Bu-(1:9):W
22°, 8 Std.

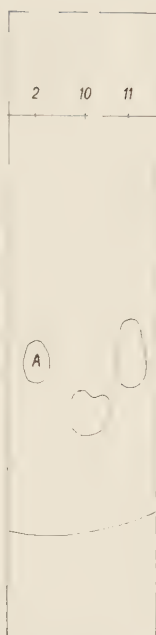


Fig. 6.
Be-Chf-(3:7):Fmd-An-(1:3)
22°, 2 Std.

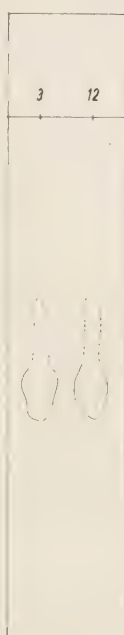


Fig. 7.
Chf:Fmd
22°, 6 Std.

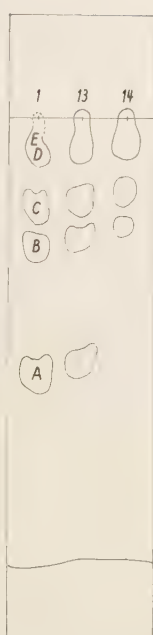


Fig. 8.
Be-Chf-(3:7):Fmd-An-(1:3)
22°, 2 Std.

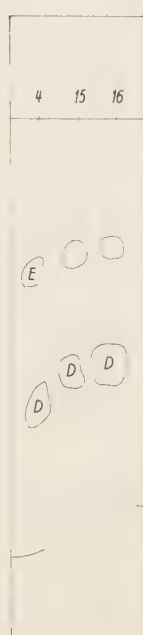


Fig. 9.
To-Bu-(4:1):W
22°, 4,5 Std.

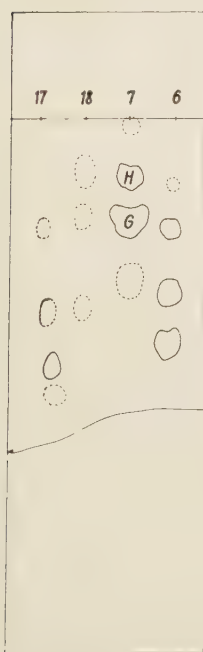


Fig. 10.
To-Bu-(1:4):W
22°, 6 Std.

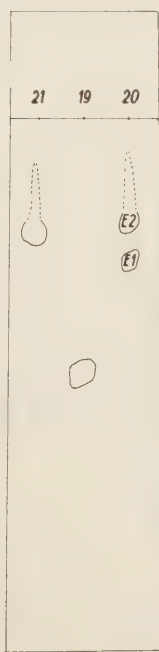


Fig. 11.
To-Bu-(4:1):W
22°, 5 Std.



Fig. 12.
Be-Chf-(9:1):Fmd
22°, 43,5 Std.



Fig. 13.
To-Bu-(1:1):W
22°, 5 Std.

Untersuchung der Chf-Extrakte I. Auch hier wurden beide Präparate an Al_2O_3 chromatographiert. Beide gaben insgesamt 51 mg krist. D (Doppel-Smp. $140-141^\circ/230-240^\circ$) sowie ein amorphes E-Konzentrat.

Untersuchung der Chf-Alk-(2:1)-Extrakte Ia. Die zwei Portionen wurden verschieden behandelt. Die 870 mg aus erster Portion wurden zunächst zwischen Wasser und Chf-Alk-(9:1)-Gemisch verteilt und gaben:

315 mg Chf-Alk-(9:1)-Extr. I (gab im Papierchromatogramm (Fig. 4) die Flecke E–G);

536 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ib (aus wässriger Phase, gab im Papierchromatogramm (Fig. 4) die Flecke F–H).

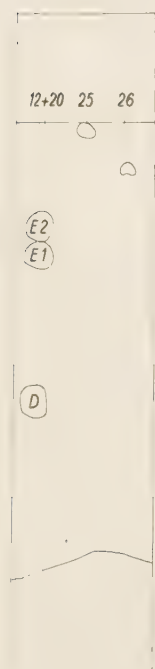


Fig. 14.

To-Bu-(4:1):W
22°, 3 Std.



Fig. 15.

To-Bu-(1:1):W
22°, 5,5 Std.



Fig. 16.

To-Bu-(1:1):W
22°, 33 Std.

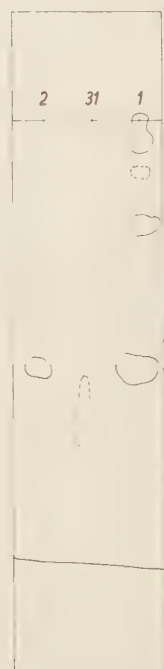


Fig. 17.

Be-Chf-(5:7):
Fmd-An-(1:3)
22°, 2 Std.

- 1 = 0,30 mg Ae-Extrakt I
- 2 = 0,05–0,10 mg Genin A, krist.
- 3 = 0,10 mg Strophanthidin, authentisch
- 4 = 0,20–0,40 mg Chf-Extrakt I
- 5 = 0,03 mg Genin C, krist.
- 6 = 0,30 mg Chf-Alk-(9:1)-Extrakt I
- 7 = 0,30 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ib
- 8 = 0,30–0,40 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ia
- 9 = 0,40 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt I
- 10 = 0,10 mg Digitoxigenin

- 11 - 0,10 mg Uzarigenin
 12 - 0,10 mg Strophanthidin (D) aus *Glossostelma spathulatum*
 13 - 0,20 mg Ae-Extrakt II
 14 - 0,20 mg Ae-Extrakt III
 15 - 0,20 mg Chf-Extrakt II
 16 - 0,20 mg Chf-Extrakt III
 17 = ca. 0,1 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt II
 18 = ca. 0,1 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt III
 19 = 0,05 mg Strophanthidol
 20 = 0,10 mg Mischkristalliat E1 + E2 aus dem Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ia
 21 = 0,10 mg Genin E2, krist.
 22 = 0,05 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid, teilsynthetisch¹²⁾
 23 = 0,05 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid aus *Glossostelma spathulatum*
 24 = 0,05 mg Uzarin
 25 = 0,10 mg Subst. E. Sche. 17 aus *Periploca nigrescens*¹³⁾
 26 = 0,10 mg Nigerscigenin aus *Periploca nigrescens*¹³⁾
 27 = 0,05 mg Strophanthidin- β -D-glucosid, teilsynthetisch¹²⁾
 28 = 0,20 mg amorphes Glykosid-G-Konzentrat
 29 = 0,05 mg Strophanthidol- β -D-glucosid¹²⁾
 30 = 0,40 mg amorphes Glykosid-H-Konzentrat
 31 = 0,05 mg Genin A1, krist.

Jeder Teil wurde mit Taka-Amylase behandelt, wobei weitgehender Abbau stattfand¹⁴⁾. Die fraktionierte Ausschüttelung lieferte hierauf die in Tab. 2 genannten 6 Extrakte. Von diesen müssen die Ae-Extr. II und III sowie die Chf-Extr. II und III vorwiegend Stoffe (Genine?) enthalten haben, die bei dem fermentativen Abbau durch

Tabelle 2.

Enzymatischer Abbau des Chf-Alk-(9:1)-Extrakt I und des Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ib mit Taka-Amylase.

Extrakte	Menge in mg %		Flecke im Papier- chromatogramm ¹⁵⁾
Chf-Alk-(9:1)-Extrakt I . . .	315	100	E, F, G (H)
Ae-Extrakt II	28	8,9	A, B, C, D
Chf-Extrakt II	21	6,8	D, E
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt II . .	214	68,0	E, F, G
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ib . .	536	100	(E), F, G, H
Ae-Extrakt III	53	9,9	B, C, D
Chf-Extrakt III.	62	11,6	D, E
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt III . .	248	46,2	E, F, G, H

¹²⁾ R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **40**, 284 (1957).

¹³⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 1004 (1954).

¹⁴⁾ Auf die Isolierung der dabei vermutlich abgespaltenen D-Glucose wurde verzichtet.

¹⁵⁾ Vgl. Fig. 8—10.

Verlust von D-Glucose aus stärker wasserlöslichen Glykosiden entstanden sind. Im Papierchromatogramm wurden darin dieselben oben genannten 5 Stoffe (A–E) nachgewiesen, die auch in den ursprünglichen Ae- und Chf-Extr. enthalten waren. Diese vier Extrakte wurden hierauf vereinigt und an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich 48 mg krist. D (= Strophanthidin, siehe unten) isolieren liessen. Andere Kristalle wurden dabei nicht erhalten. Dieses Resultat sprach stark dafür, dass im ursprünglichen Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia Strophanthidin- β -D-glucosid enthalten sein müsse. Ein direkter Vergleich zeigte auch, dass Fleck G der Papierchromatogramme genau diesem Glucosid entsprach (vgl. Nr. 27 und 28 Fig. 15), das auch in *Periploca nigrescens* vorkommt¹³⁾¹⁶⁾. Um es zu isolieren, wurden die noch vorhandenen 265 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia von Portion 2 ohne weitere Vorbehandlung einer Verteilungschromatographie¹⁷⁾ unterworfen¹⁸⁾. Kristalle wurden dabei nicht erhalten, obgleich die Trennung befriedigend verlief (vgl. Tab. 7 im Exp. Teil). Die relativ leicht eluierbaren Anteile, welche im Papierchromatogramm nur den E Fleck gaben, wurden an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich 12 mg eines Mischkristallisats von E 1 + E 2 (Smp. 266–275°) sowie 9 mg reines krist. E 2 (Smp. 274–286°) isolieren liessen. F wurde bei der Verteilung nur in Gemischen eluiert. Hingegen wurde eine Reihe von Fraktionen gewonnen, die nur G und andere die nur H enthielten. Die ersteren (38 mg) wurden acetyliert, worauf sich nach Chromatographie an Al_2O_3 5 mg krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid isolieren liessen (Identifizierung vgl. unten).

Untersuchung der Chf-Alk-(3:2)-Extrakte. Dieses Material gab im Papierchromatogramm die 4 Flecke G, H, I und K, wobei die zwei letztgenannten sehr schwach waren. Beide Portionen wurden vereinigt (610 mg) und ebenfalls einer Verteilungschromatographie unterworfen. Neben etwas Gemischen liessen sich G und H in amorpher aber papierchromatographisch reiner Form abtrennen¹⁹⁾. Die G-Fraktionen wurden acetyliert, worauf sich nach Chromatographie an Al_2O_3 weitere 8 mg krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid isolieren liessen.

Auch die H-Fraktionen wurden acetyliert; es gelang aber nicht, aus dem Acetylierungsprodukt Kristalle zu isolieren.

¹⁶⁾ R. Mauli & Ch. Tamm, *Helv.* **40**, 299 (1957).

¹⁷⁾ Ausgeführt nach H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 357 (1953).

¹⁸⁾ Dieses Material hatte im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 8 in Fig. 4, 5 und 13) die vier Flecke E, F, G und H gegeben, wobei E und F in Wirklichkeit Doppelflecken waren; es enthielt demnach vermutlich 6 digitaloide Lactone. (Nr. 8 stammte zwar aus 1. Portion, der entsprechende Extrakt aus 2. Portion hatte aber genau dieselben Flecken gegeben).

¹⁹⁾ I und K wurden dabei nicht mehr aufgefunden. Möglicherweise wurden sie mit Bu nicht eluiert.

In Tab. 3 sind die Ausbeuten an krist. Stoffen²⁰⁾ sowie die geschätzten wirklich vorhandenen Mengen zusammengestellt, in Tab. 4 die relativen Laufstrecken in 7 verschiedenen Systemen, in Tab. 5 die bisher bestimmten Eigenschaften der 6 in Kristallen isolierten Präparate und in Tab. 6 Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 .

Tabelle 3.

Ausbeuten an krist. Stoffen sowie Schätzung der wirklich vorhandenen Menge aller 11 Substanzen.

Stoff	Isolierte Kristalle in mg ²⁰⁾	Schätzung der wirklich vorhandenen Menge in mg	Identifizierung sowie Bemerkungen
A 1	1	2	Eventuell identisch mit A
A	10	20	Genin, evtl. Uzarigenin (?)
B	—	2	—
C	2	4	—
D	60	80	Strophanthidin
E 1	—	15	—
E 2	30	50	Vermutlich Genin
F 1	—	?	—
F 2	—	?	—
G	—	120	Strophanthidin- β -D-glucosid
Acetyl-G	25	—	Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid
H	—	80	Eventuell Glucosid von E 2

Tabelle 5.

Eigenschaften der 6 isolierten Kristallisate.

? bedeutet: nicht festgestellt.

Stoff	Smp.	$[\alpha]_D$	Vermutliche Formel	Resultat der Prüfung auf Zucker
A 1	248—272°	?	?	?
A	244—266°	$+ 3,4^\circ \pm 4^\circ$ (Me)	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (?)	—
C	220—229°	?	?	?
D	136—140°/230—240°	$+ 43,4^\circ \pm 2^\circ$ (Me)	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$	—
E 2	286—290°	?	?	—
Acetyl-G	158—170°/246—252°	$+ 12,6^\circ \pm 3^\circ$ (Chf)	$\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$	+

Die isolierten Stoffe.

Genin A1. Die Differenzierung dieses Stoffes von A ist unsicher. Auf jeden Fall dürfte er zuckerfrei sein.

²⁰⁾ Berechnet auf den Inhalt beider Flaschen (entspr. ca. 650 g frischen Pflanzen), auch dann, wenn nur eine Portion zur Isolierung verwendet wurde.

Tabelle 4.

Relative Laufstrecken²¹⁾ in 7 verschiedenen Systemen. Die als Bezugspunkt verwendete Substanz ist mit dem Wert 1,00 eingesetzt.

Stationäre Phase		Fmd-An-(1:3)						
Mobile Phase		Be-Chf — (7:5)	Be-Chf — (1:1)	Be-Chf — (5:7)	Be-Chf — (3:7)	To-Bu — (4:1)	To-Bu (1:1)	To-Bu — (1:4)
A 1				16,06	1,29			
A		12,60	7,13	12,50	1,00			
B		4,17	4,40		6,10			
C		3,00	3,44	2,14	0,17			
D = Strophanthidin		1,00	1,00	1,00	0,09	1,00	1,00	4,82
E 1						0,48		
E (nicht aufgetrennt)			Start		Start	0,57		1,48
E 2						0,37	0,51	
F (nicht aufgetrennt)						0,08	0,37	1,27
G = Strophanthidin- β -D-Glucosid						Start	0,21	1,00
H							0,07	0,72
J								0,29
K								0,17
Digitoxigenin								
Uzarin		12,93		1,22	1,21			
HPU 23 ²²⁾		2,88		1,03	0,97			
Periplogenin					0,39			
3-O-Acetyl-periplogenin				1,53				
Strophanthidol								
Nigrescigenin								
E. Sche. 12 ¹³⁾						0,79	1,00	
E. Sche. 16 ¹³⁾				0,75		0,16		
E. Sche. 17 ¹³⁾				0,85				
Strophanthidol- β -D-glucosid						0,03		
Uzarin							0,14	0,66
							0,41	1,36

²¹⁾ Bezogen auf den Stoff, dessen Laufstrecke willkürlich mit 1,00 bezeichnet ist. Nicht alle Werte werden durch direkten Vergleich mit der Bezugssubstanz bestimmt. Viele werden durch Vergleich mit einem andern Stoff berechnet. Die Fehlergrenze verdoppelt sich dabei mindestens. Die hier gegebenen relativen Laufstrecken sind daher nicht als sicher reproduzierbare Werte anzusehen. Sie sollen lediglich die Erkennung der betr. Stoffe erleichtern.

²²⁾ Genin aus *Pachycarpus Schinzianus*; siehe spätere Mitteilung von H. P. Uehlinger, Ch. Tamm & T. Reichstein.

Genin A. Es handelte sich um ein Genin (vgl. Tab. 5). Die Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 6) war gleich wie bei Uzarigenin und von der von Digitoxigenin deutlich verschieden. Die Mischprobe mit Uzarigenin gab keine Depression und die IR.-Spektren (vgl. Fig. 18) zeigten weitgehende Übereinstimmung. Reines Uzarigenin

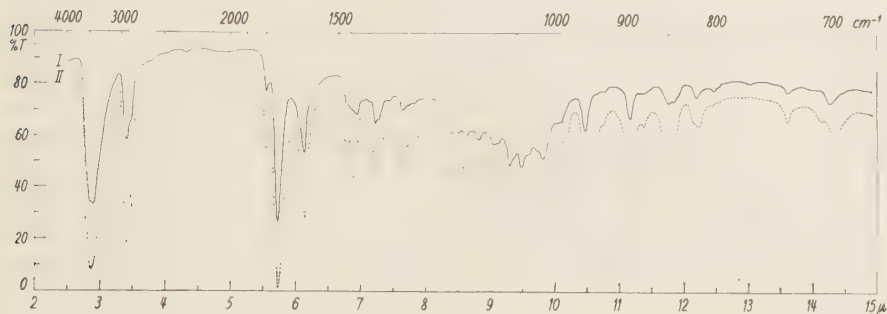


Fig. 18.

IR.-Absorptionsspektrum²³⁾.

Kurve I = Genin A, fest, 0,86 mg in 250 mg KBr

Kurve II = authentisches Uzarigenin²⁴⁾, fest, 0,80 mg in 250 mg KBr,
um 10% T nach unten versetzt.

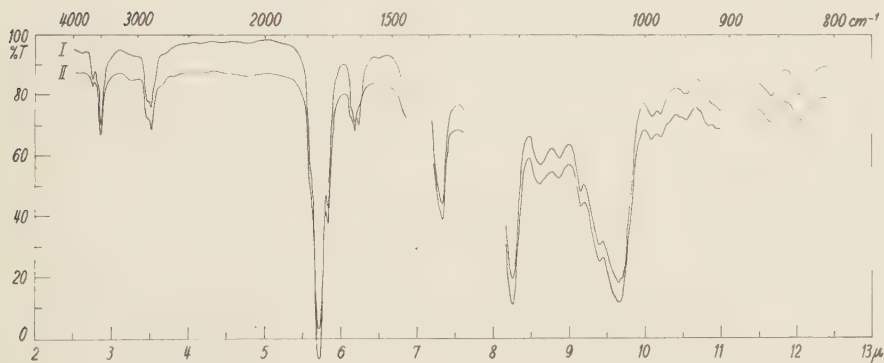


Fig. 19.

IR.-Absorptionsspektrum²³⁾.

Kurve I = Tetra-O-acetyl-strophanthidin-β-D-glucosid, isoliert aus *Glossostelma spathulatum*, Lösung in CH_2Cl_2 , $d = 0,493$ mm, $c = 0,028$ -m. (Mikrozele)

Kurve II = Tetra-O-acetyl-strophanthidin-β-D-glucosid, teilsynthetisch¹²⁾. Lösung in CH_2Cl_2 , $d = 0,504$ mm, $c = 0,042$ -m. Um 10% T nach unten versetzt.

²³⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Perkin-Elmer-Double-Beam-IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik.

²⁴⁾ Präparat von Dr. H. P. Uehlinger, durch Reduktion von Uzarigenon mit Al-Isopropylat hergestellt, Smp. 222–244°, $[\alpha]_D^{22} = +14,7^\circ$ in Alkohol; siehe spätere Mitteilung.

zeigte jedoch $[\alpha]_D^{20} = +14,0^0 \pm 3^0$ (in Alk)²⁵); auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren etwas verschiedenen (Tab. 6). Wie vermuten, dass A ein nicht ganz reines Präparat von Uzarigenin darstellte, die Identität ist aber nicht völlig gesichert. Nach dem IR-Spektrum ist A jedoch sicher verschieden von Urezigenin²⁶). Von den verschiedenen Aglykonen, die Huber und Mitarb.²⁷) aus *Xysmalobium undulatum* isoliert hatten, zeigten ihre Aglykone a, B₁ und B₂ sowie b („Xysmalobigenin“) ähnliche Eigenschaften wie unser Genin A. Versuche für einen eindeutigen Identitätsbeweis wurden jedoch nicht unternommen. Die anderen Genine aus *Xysmalobium undulatum* dürften nach Smp., Drehung oder Farbreaktion von unserem Genin A verschieden sein.

Tabelle 6.

Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 (auf weisser Porzellan-Tüpfelplatte).

Färbung nach	A 1	A	Uzarigenin zum Vergleich	C	E 2
1'	gelbbraun	rot	orange	braun	gelb
5'	hellbraun	—	dunkelgelb	schmutzig gelbbraun	dunkelgelb
15'	grün	weinrot mit blauem Rand	braun mit blauem Rand	schmutzig gelbbraun	orange
20'	grün	blau	—	—	—
30'	grün	blaugrün	blaugrün	hellbraun	hellbraun
60'	grün	grün	—	hellgrau	grünliche Flocken
120'	grün	braungelb	gelbe Flocken	braune Flocken	grünliche Flocken

Genin B. Dieser Stoff wurde nur als Mischkristallisat vom Smp. 218–232°, bestehend aus A, B und C erhalten.

Genin C. Dieser Stoff wurde nur in so kleiner Menge erhalten, dass eine weitere Untersuchung unterblieb.

Genin D (Strophanthidin). Dieses Genin wurde in grösster Menge erhalten. Nach Smp., Mischprobe, Drehung, Analyse, Papierchromatogramm (Fig. 1 u. 7), UV.-Absorptionsspektrum und Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 war es identisch mit Strophanthidin.

Subst. E 1. Dieser Stoff wurde nicht rein erhalten, sondern nur als Mischkristallisat mit E 2. Im Papierchromatogramm (Fig. 11 u.

²⁵) S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. **32**, 939 (1949). Tschesche & Brathge²²) fanden $[\alpha]_D^{20} = +10,5^0$ in Alk.

²⁶) R. Tschesche & K. H. Brathge, Chem. Ber. **85**, 1042 (1952). Hier wurde zum Vergleich ein von Dr. H. P. Uehlinger durch Reduktion von Uzarigenon mit Al-Isopropylat hergestelltes Präparat verwendet; es zeigte Smp. 224–236°, $[\alpha]_D^{27} = +17,5^0 \pm 3^0$ (c = 0,7701 in Chf).

²⁷) H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 46 (1951).

14) wandern E 1 und E 2 etwas langsamer als Strophanthidol, aber merklich rascher als Nigrescigenin und Subst. E. Sche. 17 aus *Periploca nigrescens*¹³⁾, wodurch eine Identität mit diesen drei stark polaren Geninen ausgeschlossen wird.

Genin E 2. Eine Identifizierung gelang bisher nicht, für eine Analyse war die bisher rein erhaltene Menge unzureichend.

Subst. F zeigte im Papierchromatogramm eine sehr ähnliche Laufstrecke wie Uzarin (vgl. Fig. 13). In geeigneten Systemen löste sich der F-Fleck jedoch in die zwei nahe benachbarten Flecke F 1 und F 2 auf, so dass vermutlich ein Gemisch vorlag. F liess sich durch die Verteilungschromatographie stark anreichern, wurde aber bisher nie ganz frei von Glykosid G erhalten. Solche Präparate (F + G) wurden mit *Taka*-Amylase abgebaut, worauf als Spaltstück im Papierchromatogramm aber nur Strophanthidin nachweisbar war, das aus G stammte (siehe unten). Es ist daher bisher unsicher, ob es sich bei F um Genine oder Glykoside handelt.

Glykosid G. G wurde wie oben erwähnt nur als amorphes Konzentrat erhalten. Nach Acetylierung liess sich jedoch das Tetra-O-acetylderivat in Kristallen fassen, die nach Smp., Mischprobe, Drehung, Analyse, Papierchromatogramm (Fig. 15), Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und IR.-Spektrum mit Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid¹²⁾ identisch waren.

Glykosid H. Dieser Stoff wurde nur in Form eines amorphen Konzentrats erhalten, das aber im Papierchromatogramm nur einen *Kedde*-positiven Fleck gab. Energische saure Hydrolyse lieferte Zucker, der nach Papierchromatogramm nur aus D-Glucose bestand. Bei Behandlung mit *Taka*-Amylase trat Abbau ein; das entstandene Spaltstück war nach Papierchromatogramm vermutlich mit E 2 identisch²⁸⁾. Danach könnte es sich beim Glykosid H um das β -D-Glucosid von E 2 handeln.

Diskussion der Ergebnisse. Die bisherigen Versuche zeigen, dass *Glossostelma spathulatum* ein Gemisch verschiedener digitaloider Aglykone und Glykoside produziert, von denen die letzteren offenbar dieselben Aglykone enthalten, wie sie auch in freiem Zustand aufgefunden wurden. Von den Glykosiden wurde nur Strophanthidin- β -D-glucosid in reiner Form (als Acetylderivat) isoliert und eindeutig identifiziert; es stellt offenbar auch das Hauptglykosid der Pflanze dar. Es scheinen aber noch andere Glykoside anwesend zu sein, die als Zucker ausschliesslich D-Glucose enthalten. Glykoside dieses Typs wurden auch in anderen *Asclepiadaceen* aufgefunden, so in *Xysmalobium undulatum*²⁷⁾ und *Periploca nigrescens*¹³⁾¹⁶⁾.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

²⁸⁾ Der entsprechende Fleck war allerdings schwach und konnte nur beim Entwickeln mit 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl und KOH nach Lichti sichtbar gemacht werden; vgl. ¹²⁾.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 2 Std. bei 0,05 Torr und 70–80° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum (nicht über 50°), Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und H₂O, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Adsorptionschromatographie²⁹ an alkalifreiem Al₂O₃ (reaktiviert bei 185°)³⁰, der Verteilungschromatographie¹⁷, der Papierchromatographie^{17,31,31a}, der Tüpfelproben mit *Raymond*- oder *Kedde*-Reagens^{31,31a,32,33} auf Papier, der *Keller-Kiliani*-Reaktion³⁴, der Zuckerprüfung³⁵, der Farbreaktion mit H₂SO₄³⁴ und Tetranitromethan³⁶ nach früheren Angaben. Die Verhältniszahlen bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Volumteile. Es gelten folgende Abkürzungen: Alk = Äthanol, Ae = Äther, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid (entsäuert³¹), Me = Methanol, Pe = Petroläther, To = Toluol, W = Wasser.

Vorbereitung des Pflanzenmaterials. Die Pflanzen wurden von Herrn PD. Dr. H. Hess am 1. Mai 1952 bei Chicuma, ca. 100 km südlich von Ganda im Distrikt Benguela in Süd-Angola gesammelt. Sie wurden in frischem Zustand in Stücke von ca. 4–8 cm Länge zerschnitten, die in zwei Weinflaschen à 700 cm³ abgefüllt und mit Alkohol überdeckt wurden; die Flaschen wurden dann mit Alkohol ganz gefüllt und verschlossen. Sie erreichten uns am 22. Sept. 1952 in sehr gutem Zustand und wurden bis zur Aufarbeitung im Dunkeln aufbewahrt. Der Inhalt jeder Flasche wurde separat verarbeitet.

Extraktion der ersten Portion (ausgeführt 1. Febr. 1954). Die dunkelgrüne Flüssigkeit wurde abgegossen (Gewicht der Lösung 430 g) und das feuchte Pflanzenmaterial (ca. 380 g) mit 1,5 l frischem Alk 16 Std. stehengelassen, dann im „Turmix“ fein zerkleinert, abgenutscht und mit weiteren Portionen von je 500 cm³ Alk, der steigende Wassermengen (bis zu 50%) enthielt, bei 50–70° je eine Std. extrahiert, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckte und die Extrakte mit *Kedde*- oder *Raymond*-Reagens keine Färbung mehr zeigten. Der Rückstand wurde an der Luft getrocknet und gewogen. Die vereinigten Extrakte (ca. 5 l) wurden durch eine Schicht Kieselgur (Celite 535) filtriert und das klare Filtrat im Vakuum auf ca. 300 cm³ eingengt. Dann wurde mit 300 cm³ Alk verdünnt und mit dem frisch aus 360 g Pb-Diacetat-trihydrat bereiteten, gründlich gewaschenen und mit ca. 100 cm³ 70-proz. Alk gut angeschlemmten Pb(OH)₂⁴ versetzt und 15 Min. energisch geschüttelt. Hierauf wurde durch eine ca. 5 mm dicke, gründlich mit 70-proz. Alk gewaschene Schicht Kieselgur (Hyflo Super Cel) abgenutscht und mit 50-proz. Alk nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit H₂SO₄ auf pH = 6 gebracht und unter Kontrolle des pH im Vakuum bei 40° auf 260 cm³ eingengt. Hierauf wurde je sechsmal mit je 300 cm³ Ae, Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden zweimal mit je 40 cm³ W, einmal mit 40 cm³ 2-n. Sodalösung und noch zweimal mit je 40 cm³ W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum bei 50° eingedampft. Es resultierten 2,19 g roher Ae-Extr. (übel riechend), 0,37 g Chf-Extr. I (stark bitter, grün) und 0,91 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia (stark bitter, grün).

Die verbleibende wässrige Phase (noch schwach bitter) wurde zusammen mit den beiden ersten Waschwässern im Vakuum auf 250 cm³ eingengt, mit 20 g Na₂SO₄ versetzt und viermal mit je 300 cm³ Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden mit der

²⁹) T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Farad. Soc. Nr. 7, 305 (1949).

³⁰) J. v. Ew, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292, Fussnote 2 (1944).

³¹) O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).

^{31a}) E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 680 (1954).

³²) W. D. Raymond, Analyst 63, 478 (1938); 64, 113 (1939).

³³) I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. 52, 643 (1952).

³⁴) J. v. Ew & T. Reichstein, Helv. 31, 883 (1948).

³⁵) P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. 34, 1740 (1951).

³⁶) K. Reyle & T. Reichstein, Helv. 35, 105 (1952).

Lösung von 2,2 g Na_2SO_4 und 0,4 g KHCO_3 in 40 cm³ W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Es resultierten 0,50 g Chf-Alk-(3:2)-Extr. I (mässig bitter). Die verbleibende wässrige Phase gab mit *Kedde*-Reagens keine Färbung mehr und wurde verworfen.

Reinigung des rohen Ae-Extr. Die 2,19 g Material wurden in 100 cm³ 80-proz. Me aufgenommen und dreimal mit je 100 cm³ Pe ausgeschüttelt. Die zweimal mit je 50 cm³ 80-proz. Me gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Pe-Auszüge gaben beim Eindampfen 1,86 g Pe-Extr. (nicht untersucht)³⁷⁾.

Die vereinigten wässrig-methanolischen Phasen wurden im Vakuum auf ca. 10 cm³ eingengt und fünfmal mit je 30 cm³ Chf ausgeschüttelt. Die mit wenig W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 0,39 g gereinigten Ae-Extr. I (gelbgrün, bitter).

Extraktion der 2. Portion. Der Inhalt der zweiten Flasche wurde genau gleich behandelt und gab die in Tab. 1 genannten Ausbeuten.

Trennung des Ae-Extr. I. Von den 0,39 g der ersten Portion wurden 0,34 g an 11 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fr. 1—5 (eluiert mit Be-Chf-(3:1)) gaben 27 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ; verworfen.

Die Fr. 6—7 (28 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 6 mg Genin A in Kristallen vom Smp. 230—246°. Papierchromatogramm siehe Fig. 1.

Die Fr. 8 (5 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gab aus Me-Ae eine Spur Kristalle vom Smp. 218—232°. Nach Papierchromatogramm lag ein Gemisch von A + B + C vor.

Die Fr. 9—10 (18 mg, eluiert mit Chf) gaben aus Me-Ae 2 mg Genin C in Kristallen, Smp. 220—232°. Papierchromatogramm siehe Fig. 2.

Die Fr. 11—13 (37 mg, eluiert mit Chf und Chf-Me-(99,5:0,5)) gaben aus Me-Ae 5 mg Genin D in Kristallen vom Smp. 134—143°. Papierchromatogramm vgl. Fig. 1 und 7.

Die Fr. 14—23 (eluiert mit Chf-Me-Gemischen von 0,5—20% Me-Gehalt) gaben 87 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv. Im Papierchromatogramm war nur Fleck E sichtbar.

Die Fr. 24—30 (eluiert mit Chf-Me-(4:1), -(1:1) und reinem Me gaben 49 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ; verworfen.

Trennung des Ae-Extr. aus 2. Portion. 0,330 g gereinigter Ae-Extr. aus 2. Portion wurden an 8 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fr. 1—5 (42 mg, eluiert mit Be-Chf von 25—50% Chf-Gehalt) waren amorph. *Kedde*-Reaktion negativ (bei Fr. 5 sehr schwach positiv); verworfen.

Fr. 6 (10 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gab aus Me-Ae 1 mg Genin A 1 vom Smp. 248—272°.

Fr. 7 (12 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:3)) gab aus Me-Ae 4 mg krist. Genin A vom Smp. 266—270°.

Die Fr. 8—13 (31 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:3), reinem Chf und Chf-Me-(99,5:0,5)) waren amorph; *Kedde*-Reaktion negativ.

Die Fr. 14 (9 mg, eluiert mit Chf-Me-(99:1)) gab aus Me-Ae noch 4 mg krist. Genin D.

Die folgenden Fraktionen 15—20 gaben noch 34 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv; es enthielt nach Papierchromatogramm noch wenig D und E.

Trennung der Chf-Extr. I. 310 mg Chf-Extr. I aus 1. Portion wurden an 10 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fr. 1—2 (33 mg, eluiert mit Be-Chf-(3:1)) gaben aus Ae nur eine Spur Kristalle. *Kedde*-Reaktion negativ.

Die Fr. 3—5 (eluiert mit Be-Chf-(3:1) und -(1:1)) gaben 4 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion negativ.

Die Fr. 6—8 (eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben 7 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion schwach positiv.

³⁷⁾ Nach zweijährigem Stehen schieden sich aus dem grünen öligen Präparat 490 mg (aus beiden Portionen) Kristalle ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ae-Me Smp. 211—227°. Die *Kedde*-Reaktion war negativ, daher wurden sie nicht untersucht.

Die Fr. 9—11 (40 mg, eluiert mit Chf-Me-(99,5:0,5)) gaben aus Me-Ae 27 mg Genin D (Strophanthidin) in Kristallen vom Smp. 136—139°. Im Papierchromatogramm gaben sie nur den D-Fleck.

Die Fr. 12—20 (eluiert mit Chf-Me-Gemischen von 0,5—5% Me-Gehalt) gaben 52 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv. Im Papierchromatogramm war nur der E-Fleck sichtbar.

Die Fr. 21—28 (eluiert mit Chf-Me-Gemischen von 5—50% Me-Gehalt) gaben 37 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ.

2. Portion. Die Chromatographie von 120 mg Chf-Extr. I der 2. Portion lieferte noch 24 mg krist. Genin D mit Doppel-Smp. 137—140°/230—240° (Erstarren bei ca. 180°).

Trennung des Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia aus 1. Portion in Chf-Alk-(9:1)-Extr. I und Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ib. 870 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia aus 1. Portion wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und 8mal mit je 30 cm³ Chf-Alk-(9:1) ausgeschüttelt. Die mit 5 cm³ Wasser gewaschenen (Emulsionen durch Zentrifugieren getrennt) und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 315 mg Chf-Alk-(9:1)-Extr. I (Papierchromatogramm s. Fig. 4). Die wässrigen Phasen wurden im Vakuum eingedampft und gaben 536 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ib (Papierchromatogramm s. Fig. 4). Beide Extrakte zeigten stark bitteren Geschmack.

Abbau des Chf-Alk-(9:1)-Extr. I mit *Taka*-Amylase. 315 mg Chf-Alk-(9:1)-Extr. I wurden in 15 cm³ Wasser aufgenommen, mit 1 Tropfen Essigsäure, 1 cm³ Toluol und 630 mg *Taka*-Amylase³⁸) versetzt und verschlossen unter öfterem Umschwenken 4 Tage bei 37—39° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum auf 8 cm³ eingengt, mit 60 cm³ abs. Alk versetzt und durch ein mit Kieselgur (Celite 535) gedichtetes Filter gegutscht. Das klare Filtrat wurde im Vakuum auf 15 cm³ eingengt und nach einander je fünfmal mit je 30 cm³ Ae, Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden je zweimal mit je 5 cm³ W, einmal mit 5 cm³ 2-n. Na₂CO₃ und zweimal mit je 3 cm³ W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Die verbleibende wässrige Phase und die beiden ersten Waschwässer wurden zusammen im Vakuum auf 8 cm³ eingengt und noch fünfmal mit je 30 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt, wobei noch 36 mg Material resultierten. So wurden die 3 Extrakte: Ae-Extr. II, Chf-Extr. II und Chf-Alk-(2:1)-Extr. II erhalten. Über die Ausbeuten und das Resultat der Papierchromatographie vgl. Tab. 2.

Abbau des Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ib mit *Taka*-Amylase. 536 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ib wurden wie oben beschrieben mit 1,07 g *Taka*-Amylase behandelt. Es resultierten die Ae-Extr. III, Chf-Extr. III und Chf-Alk-(2:1)-Extr. III. Über die erhaltenen Mengen und das Resultat orientiert Tab. 2.

Untersuchung der erhaltenen Abbauprodukte. Ae-Extr. II und III und Chf-Extr. II und III wurden vereinigt (164 mg). 160 mg dieses Materials wurden an 5 g Al₂O₃ chromatographiert.

Fr. 1 (eluiert mit Chf) gab 10 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv. Im Papierchromatogramm waren A- und B-Fleck sichtbar. Es wurde nicht weiter untersucht.

Fr. 2 (eluiert mit Chf) gab 10 mg amorphes Material. Im Papierchromatogramm waren die Flecke A, B und C sichtbar. Es wurde nicht weiter untersucht.

Die Fr. 3—9 (60 mg, eluiert mit Chf und Chf-Me-(99,5:0,5)) gaben aus Me-Ae 41 mg krist. Genin D vom Doppel-Smp. 138—142°/219—230°.

Die Fr. 10—16 (eluiert mit Chf-Me-Gemischen von 1—5% Me-Gehalt) gaben 26 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv.

Die Fr. 17—20 (eluiert mit Chf-Me-(9:1) und -(1:1)) gaben noch 7 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ.

Verteilungschromatographie des Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia aus 2. Portion. 265 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Ia (aus 2. Portion) wurden in der früher beschriebenen Ausführungsform¹⁷) durch Verteilungschromatographie in 60 Fraktionen getrennt. Dazu diente Säule Nr. 1, die mit 200 g Kieselgur-Wasser-(1:1) beschickt war. Durchlaufgeschwindigkeit etwa 4 cm³ pro Std. Jede Fraktion entspricht dem in 6 Std. erhaltenen Eluat (= ca. 25 cm³). Das Resultat ist aus Tab. 7 ersichtlich.

Tabelle 7.

Verteilungschromatogramm 1 von 265 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt Ia (aus 2. Portion).

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel Be-Bu	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Resultat der Papier- chromatogramme
1—4	— (1:1)	4	<i>Kedde</i> -Reaktion negativ
5—7	— (1:1)	126	E 1, E 2
8—15	— (1:1)	75	E 1, E 2, F
16—21	— (1:1)	12	F, G
22—39	— (1:1)	38	G
40—42	— (1:1)	2	G, H
43—48	— (1:3)	9	G, H
49—58	— (1:4)	39	H
59—60	— (1:4)	23	<i>Kedde</i> -Reaktion negativ

Keine der Fraktionen kristallisierte. Sie wurden in Gruppen zusammengefasst und wie folgt behandelt.

Fr. 1—4 des Verteilungschromatogramms 1 wurden nicht untersucht.

Fr. 5—7 des Verteilungschromatogramms 1 (120 mg davon) wurden an 4 g Al_2O_3 chromatographisch in die folgenden 20 Fraktionen zerlegt:

Die Fr. 1—6 (eluiert mit Chf und Chf-Me-(99:1)) gaben 13 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion negativ.

Fr. 7 (eluiert mit Chf-Me-(98:2)) gab 3 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv.

Fr. 8 (12 mg, eluiert mit Chf-Me-(98:2)) gab aus Me-Ae 8 mg Kristalle vom Smp. 266–273°. Nach Papierchromatogramm (Fig. 11) lag ein Gemisch von E 1 und E 2 vor. Kristalle und Mutterlaugen wurden vereinigt und zu diesem Material noch die folgenden Gemische zugefügt: Fr. 14—23 (87 mg) von Al_2O_3 -Chromatogr. vom Ae-Extr. I aus 1. Portion, Fr. 15—20 (34 mg) aus Al_2O_3 -Chromatogr. vom Ae-Extr. I aus 2. Portion, Fr. 12—20 (52 mg) aus Al_2O_3 -Chromatogr. von Chf-Extr. I aus 1. Portion und Fr. 10—18 (24 mg) aus Al_2O_3 -Chromatogr. von Chf-Extr. I aus 2. Portion. Das Ganze (209 mg) wurde wieder an Al_2O_3 chromatographiert. Es liessen sich aber keine Kristalle mehr erhalten.

Die Fr. 9—12 (13 mg, eluiert mit Chf-Me-(98:2) und -(95:5)) gaben aus Me-Ae 9 mg Kristalle vom Smp. 274—286°. Nach Papierchromatogramm (Fig. 11) lag reines Genin E 2 vor.

Fr. 13 (eluiert mit Chf-Me-(95:5)) gab 1 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion positiv.

Die Fr. 14—20 (eluiert mit Chf-Me-Gemischen) gaben noch 51 mg amorphes, *Kedde*-negatives Material.

Fr. 8—15 des Verteilungschromatogramms 1 wurden wie folgt acetyliert. Die 75 mg amorphes Material wurden mit 2 cm³ abs. Pyridin und 1,5 cm³ Acetanhydrid 16 Std. bei 35° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 105 mg Rohprodukt, das an 3 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Keine der 19 Fraktionen lieferte Kristalle; die meisten gaben im Papierchromatogramm mehrere *Kedde*-positive Flecke.

Fr. 16—21 des Verteilungschromatogramms 1 (12 mg) wurden in 12 cm³ Wasser mit 2 Tropfen 1-proz. Essigsäure, 60 mg *Taka*-Amylase³⁸⁾ und 0,5 cm³ Toluol unter gelegentlichem Umschwenken 4 Tage bei 34° stehengelassen. Aufarbeitung wie beim Abbau des Chf-Alk-(9:1)-Extr. I gab 3,1 mg Chf-Auszüge und 4 mg Chf-Alk-(2:1)-Auszüge. Beide waren amorph und gaben im Papierchromatogramm nur noch den D-Fleck. In den wasserlöslichen Anteilen liess sich im Papierchromatogramm D-Glucose nachweisen.

³⁸⁾ Wir danken der Schweizerischen Ferment AG., Basel, auch hier bestens für die Überlassung dieses Präparates.

Fr. 22–39 des Verteilungschromatogramms 1 (38 mg) wurden wie die Fr. 8–15 acetyliert und das amorphe Rohprodukt (41 mg) an 1,2 g Al_2O_3 chromatographisch in 15 Fraktionen aufgetrennt.

Die Fr. 1–7 (eluiert mit Be-Chf-Gemischen von 30–75% Chf-Gehalt) gaben 28 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ; nicht untersucht.

Die Fr. 8–10 (7 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:3) und reinem Chf) gaben aus Me-Ae 5 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid vom Smp. 245–251°. Sie gaben im Papierchromatogramm nur einen Fleck.

Die Fr. 11–15 (eluiert mit Chf-Me-Gemischen) gaben noch 5 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ; nicht untersucht.

Fr. 40–48 des Verteilungschromatogramms 1 wurden nicht weiter untersucht.

Fr. 49–58 des Verteilungschromatogramms 1 (39 mg, die nur H-Fleck gaben) wurden für die zwei folgenden Versuche verwendet.

27 mg Material wurden wie oben mit *Taka*-Amylase abgebaut und gaben 15,3 mg Chf-Auszug sowie 3,9 mg Chf-Alk-(2:1)-Auszug. Beide Teile waren amorph. Bei beiden wurde im Papierchromatogramm (mit 0,4 mg Material) mit *Kedde*-Reagens gar kein Fleck erhalten. Mit dem empfindlicheren 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyl-Reagens¹²⁾ gaben beide einen deutlichen E-Fleck (vermutlich E 2), der Chf-Alk-(2:1)-Auszug ausserdem noch sehr schwach den H-Fleck.

12 mg wurden mit 0,35 cm³ *Kiliani*-Mischung³⁹⁾ 1 Std. auf 95° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung gaben die wasserlöslichen Anteile im Papierchromatogramm nur einen Fleck, der D-Glucose entsprach.

Fr. 59–60 des Verteilungschromatogramms 1 wurden nicht untersucht.

Untersuchung der Chf-Alk-(3:2)-Extrakte. Das Material der ersten (490 mg) und der zweiten Portion (120 mg) wurden vereinigt (610 mg) und wie oben durch Verteilungschromatographie in 40 Fraktionen aufgetrennt. Verwendet wurde Säule Nr. 2, die mit 600 g Kieselgur-Wasser-(1:1) beschickt war. Durchlaufgeschwindigkeit ca. 14 cm³ pro Std. Jede Fraktion entspricht dem in 15 Std. erhaltenen Eluat (= ca. 205–210 cm³). Über das Resultat orientiert Tab. 8.

Tabelle 8.

Verteilungschromatographie 2 von 610 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Resultat der Papierchromatographie
1–8	Be-Bu-(1:1)	69	<i>Kedde</i> -Reaktion sehr schwach positiv
9	Be-Bu-(1:1)	9	F, G
10–11	Be-Bu-(1:1)	18	G
12–15	Be-Bu-(1:4)	69	G
16–18	Be-Bu-(1:4)	50	G, H
19–29	Be-Bu-(1:4)	102	H
30–32	Bu	43	H
33–40	Bu	318	<i>Kedde</i> -Reaktion negativ

Fr. 1–8 und Fr. 9 des Verteilungschromatogramms 2 wurden nicht untersucht.

Fr. 10–15 des Verteilungschromatogramms 2. 79 mg des vereinigten Materials wurden mit 2 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 16 Std. bei 37° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 92 mg Rohprodukt, das an 4 g Al_2O_3 chromatographisch in 23 Fraktionen zerlegt wurde.

³⁹⁾ H. Kiliani, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2866 (1930), Gemisch aus 3,5 Teilen Eisessig, 1 Teil konz. HCl und 5,5 Teilen Wasser.

Die Fr. 1—11 (eluiert mit Be-Chf-Gemischen von 30—80% Chf-Gehalt) gaben 35 mg amorphes Material; *Kedde*-Reaktion negativ. Nicht untersucht.

Die Fr. 12—14 (8 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:4)) gaben aus Me-Ae 6 mg krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid vom Doppel-Smp. 165°/220—250° (Wiedererstarren bei ca. 170—190°).

Die Fr. 15—17 (eluiert mit Chf) gaben nur Spuren Material.

Die Fr. 18—19 (15 mg, eluiert mit Chf-Me-(1:1)) waren amorph, sie gaben im Papierchromatogramm einen sehr langsam wandernden Fleck, vielleicht ein Oxydationsprodukt.

Die Fr. 20—23 (11 mg, eluiert mit Chf-Me-Äthylacetat -(1:1:1) unter Zusatz von 1—5% Eisessig) waren amorph. *Kedde*-Reaktion negativ.

Fr. 16—18 des Verteilungschromatogramms 2 wurden nicht untersucht.

Fr. 19—32 des Verteilungschromatogramms 2. Von diesem Material, das im Papierchromatogramm nur den H-Fleck zeigte, wurden 138 mg mit 2 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 16 Std. bei 37° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 159 mg Rohprodukt, das an 4,7 g Al₂O₃ chromatographisch in 20 Fraktionen zerlegt wurde. Keine davon lieferte Kristalle; in den Papierchromatogrammen liessen sich keine deutlichen Flecke erkennen.

Fr. 33—40 des Verteilungschromatogramms 2 gaben im Papierchromatogramm keine Flecke und wurden nicht weiter untersucht.

Charakterisierung und Identifizierung der isolierten Stoffe.

Genin A (= Uzarigenin ?). Die Rohkristalle (10 mg) wurden mehrmals aus Me-Ae umkristallisiert und gaben 5 mg monokline Prismen mit quadratischem Querschnitt. Smp. 244—266° (Zers., Sintern bei 230—240°), $[\alpha]_D^{25} = +3,4^\circ \pm 4^\circ$ (c = 0,467 in Me). Authentisches Uzarigenin aus Odorosid B zeigte Smp. nach starkem Zerreiben 240—260°, Mischprobe 236—262°. *Keller-Kiliani*-Reaktion und Zuckerprüfung negativ. Vergleich im Papierchromatogramm siehe Fig. 6, Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ Tab. 6, IR.-Spektren Fig. 18.

Genin B wurde nur als Mischkristalliat vom Smp. 218—232° (aus Me-Ae) bestehend aus den Geninen A, B und C erhalten. Nicht weiter untersucht.

Genin C. Aus Me-Ae 2 mg Nadeln, Smp. 220—232°. Papierchromatogramm s. Fig. 2; Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ Tab. 6.

Genin D (= Strophanthidin). Rohkristalle (direkt isoliert 60 mg, aus Abbau mit *Taka*-Amylase 48 mg) aus Me und Me-Ae farblose Prismen, Doppel-Smp. 138—142°/230—240° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +43,4^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,014 in Me). Trocknung zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ (Schweinchen), C₂₃H₃₂O₆ + H₂O (422,51), Gewichtsverlust: Ber. 4,25%, gef. 4,00%.

C₂₃H₃₂O₆ (404,49) Ber. C 68,29 H 7,97% Gef. C 68,41 H 7,99%

UV-Absorptionsspektrum in Alk zeigte Maxima bei 217 m μ (log ϵ = 4,22) und ca. 300 m μ (log ϵ = 1,47). Authentisches Strophanthidin und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ (Tab. 6) und die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Fig. 7) waren gleich.

Subst. E 1 (vermutl. Genin) wurde nur als Mischkristalliat von E 1 und E 2 erhalten, 8 mg aus Me-Ae, Smp. 266—273°. Papierchromatogramm vgl. Fig. 11. Nicht weiter untersucht.

Genin E 2. Aus Me-Ae 9 mg Kristalle, Smp. 274—286°. Umkristallisieren aus Me-Ae gab Rhomben, Smp. 286—290°. *Keller-Kiliani*-Reaktion und Zuckerprobe negativ. Papierchromatogramm s. Fig. 11. Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ vgl. Tab. 6.

F 1 und F 2 (vermutlich Glykoside) wurden nur als amorphes Rohkonzentrat zusammen mit Glykosid G erhalten.

Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid (O-Acetyl-G). Die 11 mg Rohkristalle gaben nach Umkristallisieren aus Me und Me-Ae 6 mg farblose Nadeln vom Doppel-Smp. 158—170°/246—252° (Wiedererstarren bei ca. 188—200°), $[\alpha]_D^{25} = +12,6^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,57 in Chf). Authentisches Material und die Mischprobe schmolzen gleich, auch

die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 (Tab. 6) und die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Fig. 12) waren gleich, ebenso die IR.-Spektren (Fig. 19).

Glykosid H wurde nur als amorphes Konzentrat erhalten, auch das Acetyl-derivat kristallisierte bisher nicht. Auf Grund der positiven Zuckerprobe und des Verhaltens bei der Behandlung mit *Taka*-Amylase dürfte es sich bei H um ein Glykosid handeln, das vermutlich D-Glucose enthält.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor (Leitung *E. Thommen*) unseres Instituts ausgeführt.

Zusammenfassung.

In *Glossostelma spathulatum* (*K. Schum.*) *Bullock* liessen sich insgesamt 12 *Kedde*-positive Stoffe nachweisen (A–K), davon J und K nur in Spuren. Von diesen konnten vier (A, C, D und E 2) in Kristallen isoliert werden. A ist möglicherweise mit Uzarigenin identisch, D wurde eindeutig mit Strophanthidin identifiziert. Stoff G, ein Glykosid, wurde in Form seines krist. Acetylderivats isoliert, das mit Tetra-O-acetyl-strophanthidin- β -D-glucosid identisch war. Strophanthidin- β -D-glucosid ist ein Hauptglykosid von *Glossostelma spathulatum*; der Stoff wurde früher aus *Periploca nigrescens Afzel* isoliert¹³⁾¹⁶⁾.

Curriculum vitae.

Name: *Rodolfo Fedele Mauli.*

Geboren: am 3. April 1929 in Basel.

Bürger: von Basel.

Eltern: Mario Fedele Mauli, Versicherungs-Angestellter,
Georgine Johanna Mauli, geb. Roedel.

Schulen: Primarschule 1936—1940.

Realgymnasium Basel 1940—1948; dort Eidgenössische Maturitätsprüfung Typus B im Frühjahr 1948.

Studium: Immatrikulation an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät im Sommersemester 1948. Anorganische und analytische Chemie: Praktikum (1948—1951) und Vorexamen im Januar 1951 bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer.

Mineralogie: Praktikum (1948—1949) und Nebenfachexamen im Juni 1949 bei Herrn Prof. M. Reinhard.

Botanik: Praktikum (1951) und Nebenfachexamen im Juli 1953 bei Herrn Prof. M. Geiger.

Physikalische Chemie: Praktikum (1951) und Nebenfachexamen im November 1956 bei Herrn Prof. W. Kuhn.

Organische Chemie: Praktikum (1951—1953) und Vorexamen im Dezember 1953 bei Herrn Prof. C. Grob und Herrn Prof. M. Brenner.

Farbenchemie: Praktikum (1952) und Vorexamen im Dezember 1953 bei Herrn Prof. R. Wizinger.

Dissertation: 1954—1956 bei Herrn Prof. T. Reichstein und Herrn P. D. Dr. Ch. Tamm.

Im Wintersemester 1952/53 war ich Assistent für die Vorlesung in organischer Experimentalchemie bei Herrn Prof. H. Dahn, für den ich auch das organische Literaturpräparat machte.

Im September 1954 durfte ich den Studenten-Ferienkurs der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen besuchen.

Rolf Mauli.

